T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ORGANİK KARIŞIMLARIN AYRILMASINA YÖNELİK PERVAPORASYON MODELLEME ÇALIŞMALARI VE BUHAR SIVI DENGE HESAPLAMALARI

Enver Can KILIÇ

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Yavuz SALT

Temmuz, 2021

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ORGANİK KARIŞIMLARIN AYRILMASINA YÖNELİK PERVAPORASYON MODELLEME ÇALIŞMALARI VE BUHAR SIVI DENGE HESAPLAMALARI

Enver Can KILIÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 14.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yavuz SALT

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Yavuz SALT, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Jale GÜLEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Özlem ÇELİK SOLA, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Doç. Dr. Emel AKYOL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Yavuz SALT sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Sulu Organik Karışımların Ayrılmasına Yönelik Pervaporasyon Modelleme Çalışmaları Ve Buhar Sıvı Denge Hesaplamaları" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Enver Can KILIÇ

Canım anneme,

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bana her konuda destek olan, karşılaştığım tüm sorunlarımda bana zaman ayıran, engin bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, ailemden biri gibi hissettiğim değerli danışman hocam Doç. Dr. Yavuz SALT'a, Erasmus ile staj yaptığım süreçte tezimdeki deneysel çalışmalar için bana ek laboratuvar imkanı sunan, deneyimleri ile beni yönlendiren İsveç Kraliyet Enstitüsü (KTH)'deki değerli hocam Prof. Dr. Muhammet S. TOPRAK'a ve ekibine teşekkürü borç bilirim.

Son olarak tüm eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her anında beni maddi ve manevi destekleyen, yanımda olan ve bugünlere gelmem için çaba gösteren canım annem Prof. Dr. H. Aygül YEPREM'e, uzaklarda da olsa desteğini gösteren babam Doç. Dr. Eser KILIÇ'a ve manevi desteği ile hep yanımda hissettiğim anneannem Aysen YANGI'ya sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Enver Can KILIÇ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

TABLO LİSTESİ xiii

ÖZET xiv

ABSTRACT xvi

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür özeti 1

1.2 Tezin amacı 3

1.3 Hipotez 3

2 MEMBRANLAR VE MEMBRAN PROSESLERİ 4

2.1 Membran tanımı ve kullanım alanları 4

2.2 Membran sınıflandırılması 5

2.3 Membran prosesleri 8

3 PERVAPORASYON 11

3.1 Langmuir ve Henry kanunu izotermleri 13

3.1.1 Çözünme-Difüzyon modeli 13

3.1.2 Çözünürlük parametresi teorisi 14

3.2 Membran performansı 16

4 PERVAPORASYONDA MODELLEME 19

4.1 Serbest hacim teorisi 27

4.2 Model çözümlemesi 28

5 BUHAR-SIVI DENGE HESAPLAMALARI 32

5.1 Buhar-sıvı denge eşitliği 32

5.2 Antoine eşitliği 33
5.3 Aktivite katsayıları 33
5.3.1 Wilson denklemi 33
5.3.2 UNIFAC modeli 34
5.3.3 UNIFAC-FV modeli 35
5.3.4 UNIFAC Dortmund modeli 36
5.4 İkili etkileşim parametresi 37
6 DENEYSEL ÇALIŞMA 38
6.1 Membranların hazırlanması 38
6.2 Hazırlanan yoğun ve katkılı PDMS membranların karakterizasyonu 41
6.3 Yoğunluk deneyleri 44
6.4 Sorpsiyon sonuçları 46
6.5 Pervaporasyon sonuçları 50
7 MODELLEME ÇALIŞMALARI 53
7.1 UNIFAC modeli sonuçları 53
7.1.1Etanol-su karışımı için UNIFAC sonuçları 54
7.1.2 Bütanol-su karışımı için UNIFAC sonuçları 56
7.1.3 Aseton-su karışımı için UNIFAC sonuçları 58
7.2 UNIFAC Dortmund sonuçları 60
7.3 Etanol-su karışımı için UNIFAC ve UNIFAC Dortmund sonuçlarının karşılaştırılması 62
7.4 Deneysel ve hesaplanan akı sonuçlarının karşılaştırılması 68
8 SONUÇ VE ÖNERİLER 70
KAYNAKÇA 71
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 78

SİMGE LİSTESİ

a_i i Bileşeninin aktivitesi

A Membran alanı

A_{di} Difüze olan bileşenlerin şekli (Serbest hacim parametresi)

A_i i bileşeni için Antoine sabiti

B_{di} Difüze olan bileşenlerin boyutu (Serbest hacim parametresi)

B_i i bileşeni için Antoine sabiti

C_i i bileşeni için Antoine sabiti

dC_i/dl Membrandaki konsantrasyon değişimi

D_0 Sıfır konsatrasyonda difüzyon katsayısı

Di i bileşeninin difüzyon katsayısı

$D_{T,i}$ Termodinamik difüzyon katsayısı

f_i^f Besleme tarafındaki i bileşeninin fugasitesi

f_i^p Permeat tarafındaki i bileşeninin fugasitesi

G^E Gibbs serbest enerjisi

J_i i bileşeninin akısı

L Membran kalınlığı

L_i i bileşeninin geçirgenliği

m Permeat miktarı

p_i^f Arayüzdeki besleme tarafındaki i türlerinin kısmi basıncı

p_i^p Arayüzdeki permeat tarafındaki i türlerinin kısmi basıncı

P Basınç

P_c Kritik basınç

P_i^s Besleme tarafındaki i bileşeninin doygun buhar basıncı

P_i i bileşeninin membran geçirgenliği

P_j j bileşeninin membran geçirgenliği

P^p Toplam permeat basıncı

R Evrensel gaz sabiti

S_{im} Membran tarafından sorbe edilen retentat miktarının bir ölçüsü

T Mutlak sıcaklık

T_c Kritik sıcaklık

T_g Camsı geçiş sıcaklığı

V_c Kritik hacim

V_f Toplam serbest hacim

V_i i bileşeninin molar hacmi

V_j j bileşeninin molar hacmi

v_{ip} i bileşeni için polimerin hacim kesri

V_p Polimerin molar hacmi

$V_{karışım}$ Karışımın molar hacmi

ν Yarıçap vektörü

v_0 Mutlak sıfırdaki hacim

v_f Fraksiyonel hacim

v_{i0} i bileşeninin membranla sıvı karışımı ara yüzeyindeki hacim kesri

v_{iL} i bileşeninin membran ile permeat ara yüzeyindeki hacim kesri

$v_f(0,T)$ Retentatın olmadığı durumda polimerin serbest hacim kesri

$v_f(\varphi,T)$ Retentatın olduğu durumda polimerin serbest hacim kesri

x_i Besleme tarafındaki i bileşeninin mol kesri

y_i Permeat tarafında i bileşeninin mol kesri

w_i i bileşeninin ağırlık kesri

r_i Moleküler Van der Waals hacmi

q_i Moleküler yüzey alanı

U_{mn} m ve n grupları arasunda enerji etkileşim ölçümü

Grek simgeleri

α_i^C Aktivite katsayısının combinatorial kısım

α_i^{FV} Aktivite katsayısının serbest hacim parametresi

α_i^R Aktivite katsayısının residiual kısım

α_i i bileşeni için ayırma faktörü

a_{mn} Grup etkileşim parametresi (grup başına iki parametre)

b_{mn} Grup etkileşim parametresi (grup başına iki parametre)

c_{mn} Grup etkileşim parametresi (grup başına iki parametre)

 İdeal membran seçiliği

$\beta(T)$ Serbest hacme katkıda bulunma derecesini karakterize eden sabit

ΔE_i i bileşeninin iç enerjisi

ΔE_j j bileşeninin iç enerjisi

ΔG_m Gibbs serbest enerji değişimi

ΔH_m Entalpi değişimi

$\Delta_{P,s}$ Polimer ve çözücü arasındaki etkileşim parametresi

ΔS_m Entropi değişimi

Δt Zaman aralığı

δ_i Çözünürlük parametresi

φ_i i bileşeni için hacim kesri

φ_j j bileşeni için hacim kesri

γ_i i bileşeninin aktivite katsayısı

ρ_0 Mutlak sıfırdaki yoğunluk

μ_i i bileşeninin kimyasal potansiyeli

Λ_{12} Wilson parametresi

χ_{ip} i bileşeni ve polimer arasındaki etkileşim

λ_{12} Moleküller arası enerji etkileşimleri

ϕ_i Bölüm kesri

θ_i Alan kesiri

ψ_{mk} Sıcaklığa bağlı grup etkileşim parametresi

τ_k Residual aktivite katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

CED İç basınç veya kohesif enerji yoğunluğu

DSC Diferansiyel taramalı kalorimetre

E Kohezif enerji

FTIR Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

MF Mikrofiltrasyon

MMM Karışık matris membranlar

NF Nanofiltrasyon

PDMS Polidimetilsiloksan

PV Pervaporasyon

PSI Pervaporasyon ayırma indeksi

RO Ters osmoz

TGA Termal gravimetrik analiz

UF Ultrafiltrasyon

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Farklı membran tiplerinin gösterimi (Smitha, 2004) 5

Şekil 2.2 Membranların genel sınıflandırılması (Nair, 2007; Salt Y. T., 2020) 6

Şekil 2.3 Fazlarına göre membranların sınıflandırılması (Rautenbach, 1989) 7

Şekil 2.4 Membran ayırma prosesi (Nath, 2017) 10

Şekil 3.1 Pervaporasyon yönteminin şematik gösterimi (Slater, 2006) 11

Şekil 3.2 Çözünme-difüzyon modelinin şematik gösterimi (Jyoti, 2015; Mulder M. S., 1986) 14

Şekil 3.3 Kartezyen koordinat sisteminde 3 boyutlu bir yüzeyde polimer ve çözücü çözünürlük parametrelerinin gösterimi (Mulder M. S., 1986; Lipnizki, 2001) 16

Şekil 6.1 PDMS membran hazırlanma aşamaları (Keskin, 2021) 40

Şekil 6.2 Hazırlanan PDMS membranın kalıp üzerindeki fotoğrafı 40

Şekil 6.3 Yoğun ve katkılı PDMS membranların FT-IR analizi 41

Şekil 6.4 Yoğun ve katkılı PDMS membranların TGA analizi 42

Şekil 6.5 Yoğun ve katkılı PDMS membranların DSC analizi 43

Şekil 6.6 Yoğun ve katkılı PDMS membranların gerilim-gerinim eğrileri 44

Şekil 6.7 Yoğun PDMS membranın farklı sıcaklıklarda sorpsiyon davranışı 46

Şekil 6.8 PDMS-NaY membranın farklı sıcaklıklarda sorpsiyon davranışı 47

Şekil 6.9 PDMS-TiO_2 membranın farklı sıcaklıklarda sorpsiyon davranışı 47

Şekil 6.10 PDMS-5A membranın farklı sıcaklıklarda sorpsiyon davranışı 48

Şekil 6.11 30^{o}C'de saf çözücülerde membranların sorpsiyon davranışının karşılaştırılması 49

Şekil 6.12 40^{o}C'de saf çözücülerde membranların sorpsiyon davranışının karşılaştırılması 50

Şekil 6.13 50^{o}C'de saf çözücülerde membranların sorpsiyon davranışının karşılaştırılması 50

Şekil 6.14 Pervaporasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi (Salt Y., 2002; Salt Y. H., 2005) 51

Şekil 6.15 3 farklı sıcaklıkta PDMS/NaY membranın pervaporasyon davranışı 52

Şekil 7.1 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC buhar–sıvı denge eğrisi 54

Şekil 7.2 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aktivite katsayıları grafiği 55

Şekil 7.3 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aşırı Gibbs enerjisi grafiği 55

Şekil 7.4 Bütanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC buhar–sıvı denge eğrisi 56

Şekil 7.5 Bütanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aktivite katsayıları grafiği 57

Şekil 7.6 Bütanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aşırı Gibbs enerji grafiği 57

Şekil 7.7 Aseton-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC buhar–sıvı denge eğrisi 58

Şekil 7.8 Aseton-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aktivite katsayıları grafiği 59

Şekil 7.9 Aseton-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aşırı Gibbs enerjisi değişimi 60

Şekil 7.10 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC Dortmund buhar-sıvı denge eğrisi 61

Şekil 7.11 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC Dortmund aktivite katsayıları grafiği 61

Şekil 7.12 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC Dortmund aşırı Gibbs enerji grafiği 62

Şekil 7.13 30 ^{o}C için UNIFAC ve UNIFAC Dortmund karşılaştırılması 63

Şekil 7.14 40 ^{o}C için UNIFAC ve UNIFAC Dortmund karşılaştırılması 63

Şekil 7.15 50 ^{o}C için UNIFAC ve UNIFAC Dortmund karşılaştırılması 64

Şekil 7.16 30 ^{o}C için deneysel ve hesaplanan akı karşılaştırılması 68

Şekil 7.17 40 ^{o}C için deneysel ve hesaplanan akı karşılaştırılması 69

Şekil 7.18 50 ^{o}C için deneysel ve hesaplanan akı karşılaştırılması 69

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Membran hazırlama yöntemleri (Cardew, 2007) 8

Tablo 2.2 Ayırma potansiyeli bakımından bazı membran prosesleri (Cheremisinoff, 2001; Ezugbe, 2020; Wang, 2020) 9

Tablo 4.1 Pervaporasyonda kütle transferiyle ilgili bazı modeller (Lipnizki, 2001) 20

Tablo 4.2 Pervaporasyonda kütle transferi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar 21

Tablo 4.3 Farklı sıvılar için kritik değerler ve hesaplanan v_0 ve ρ_0 parametreleri (Lide, 2004; Gude, 1995; Fabian, 2019; Twain, 2013) 29

Tablo 6.1 İnorganik malzemelerin bazı özellikleri (Bastani, 2013; nanografi, 2021) 38

Tablo 6.2 Etanol, bütanol, aseton ve su için bazı fiziksel ve kimyasal özellikler 39

Tablo 6.3 PDMS membranların camsı geçiş sıcaklıkları 43

Tablo 6.4 Yoğunluk deneyi sonuçları 45

Tablo 6.5 Çözünürlük parametreleri (Nijhius, 1993; Mulder M. S., 1986; Barton, 1975) 48

Tablo 7.1 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için etanol-su karışının Gibbs enerjisi ve ikili etkileşim parametresi değerleri 65

Tablo 7.2 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için aseton-su karışının Gibbs enerjisi ve ikili etkileşim parametresi değerleri 66

Tablo 7.3 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için bütanol-su karışının Gibbs enerjisi ve ikili etkileşim parametresi değerleri 67

ÖZET

Sulu Organik Karışımların Ayrılmasına Yönelik Pervaporasyon Modelleme Çalışmaları Ve Buhar Sıvı Denge Hesaplamaları

Enver Can KILIÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Yavuz SALT

Polimerik yoğun membranlar kullanarak ayırma işleminin gerçekleştirildiği pervaporasyon yöntemi farklı uygulama alanlarında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Diğer membran proseslerinde olduğu gibi pervaporasyon yönteminde de en önemli bileşen membran olduğundan, ayrılması gereken karışımdan hedef bileşeni seçici bir şekilde tercih edebilecek ve yüksek akı değerleri verebilecek uygun membran malzemelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca, pervaporasyon sıvı karışımların ayrılmasında kullanılan bir ayırma yöntemi olduğundan ve özellikle azeotropik karışımların ayrılmasını sağlayabildiğinden, polimer-sıvı etkileşim ve sıvı-sıvı ikili etkileşimlerinin hesaplanması, aktivite katsayılarının ve diğer termodinamik özelliklerinin belirlenmesi, membran boyunca taşınım olayının çözümlenmesinde oldukça önemlidir. Etanol, bütanol ve aseton sanayinin birçok dalında yaygın biçimde ve yüksek miktarlarda kullanılan çözücülerdir. Bu kimyasalların farklı uygulama alanlarında birbirleriyle ve su ile oluşturdukları karışımların ayrılmasına yönelik daha etkin ve ekonomik çözümlerin oluşturulması gerekmektedir. Organik-su karışımlarından organiklerin geri kazanılması veya organik-organik karışımlarının ayrılmasında polidimetilsiloksan (PDMS) sıklıkla kullanılan polimerlerden birisidir. Polidimetilsiloksan yüksek zincir hareketliliği, düşük mekaniksel direnci ve düşük seçicilik değerleri vermesi nedeniyle farklı inorganik dolgular kullanılarak özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, etanol, bütanol, aseton ve su kimyasallarının saf halleri ve ikili karışımları ele alınarak yoğunlukları belirlenmiş, farklı sıcaklıklarda izotermal buhar-sıvı denge hesaplamaları gerçekleştirilmiş, UNIFAC yöntemiyle aktivite katsayılarının kestirimi yapılmış ve ikili etkileşim

parametreleri hesaplanmıştır. Saf madde pervaporasyon deneylerine yönelik olarak homojen ve zeolit NaY, zeolit 5A ve nano boyutlu TiO_2 dolgulu polidimetilsiloksan membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA) ve mekanik testlerle karakterize edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sorpsiyon deneyleri yapılarak membran-çözücü etkileşim parametreleri hesaplanmıştır. Membran karakterizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen zeolit NaY dolgulu polidimetilsiloksan membran kullanılarak farklı sıcaklıklarda saf etanol, bütanol, aseton ve su için tekli geçirgenlik testleri yapılarak membran performansı ortaya konmuştur. Pervaporasyon yönteminde membran boyunca taşınım modellenmesinde en çok kullanılan yaklaşımlardan biri çözünme-difüzyon modelidir. Serbest hacim teorisi kapsamında bu model kullanılarak tekli bileşen modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiş, deneysel verilerin model sonuçlarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pervaporasyon, polidimetilsiloksan, buhar-sıvı dengesi, çözünme-difüzyon modeli, UNIFAC modeli

ABSTRACT

Pervaporation Modeling Studies for Separation of Aqueous Organic Mixtures and Vapor Liquid Equilibrium Calculations

Enver Can KILIÇ

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yavuz SALT

The pervaporation method, in which separation is performed using polymeric dense membranes, is widely used in different application areas. Since the membrane is the most important component in the pervaporation method, as in other membrane processes, it is necessary to determine suitable membrane materials that can selectively choose the target component from the mixture to be separated and give high flux values. In addition, since pervaporation is a separation method used in the separation of liquid mixtures and can particularly provide separation of azeotropic mixtures, calculation of polymer-liquid interactions and liquid-liquid interactions, determination of activity coefficients and other thermodynamic properties are very important in analyzing transport across the membrane. Ethanol, butanol and acetone are solvents used widely and in high amounts in many branches of industry. It is necessary to create more effective and economical solutions for the separation of mixtures of these chemicals with each other and with water in different application areas. Polydimethylsiloxane (PDMS) is one of the polymers that is frequently used in the recovery of organics from organic-water mixtures or the separation of organic-organic mixtures. Since polydimethylsiloxane gives high chain mobility, low mechanical resistance and low selectivity values, its properties need to be improved by using different inorganic fillers. Within the scope of this thesis, the pure states and binary mixtures of ethanol, butanol, acetone and water chemicals were taken into consideration and their densities were determined, isothermal vapor-liquid equilibrium calculations were carried out at different temperatures, activity coefficients were estimated using the UNIFAC method, and

binary interaction parameters were calculated. For pure substance pervaporation experiments, homogeneous and zeolite NaY, zeolite 5A and nano-sized TiO_2 filled polydimethylsiloxane membranes were prepared. The prepared membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA) and mechanical tests. Membrane-solvent interaction parameters were calculated by performing sorption experiments at different temperatures. Membrane performance was demonstrated by performing single permeability tests for pure ethanol, butanol, acetone and water at different temperatures using a zeolite NaY filled polydimethylsiloxane membrane determined as a result of membrane characterization studies. In the pervaporation method, one of the most used approaches for modeling transport across the membrane is the solution-diffusion model. Within the scope of free volume theory, single component pervaporation modeling studies were carried out using this model. It was determined that the expermimental data were consistent with the model results.

Key Words: Pervaporation, polydimethylsiloxane, vapor-liquid equilibrium, solution-diffusion model, UNIFAC model

1
GİRİŞ

1.1 Literatür özeti

Membranlar, kimyasal, fiziksel ve morfolojik özellikleri, bileşenleri değiştirmeden ikili veya çoklu karışımları hedef bileşen yönünde seçici bir şekilde ayırmamıza izin veren ince film yapılardır. Ayırma tabakası ve destekleyici tabakanın aynı malzemeden imal edildiği asimetrik veya farklı malzemelerden üretildiği kompozit yapıda olabilirler. Uygulama alanına, ayrılması hedeflenen karışıma ve ilgili prosese bağlı olarak yoğun veya gözenekli bir yapıda hazırlanabilirler. Membranların yerleştirildiği farklı modül konfigürasyonları arasında içi boş lif, plaka çerçeve ve spiral sargı sayılabilir. Polimerik membranların hazırlanmasında kullanılan temel polimerler arasında polipropilen, poliakrilonitril, polidimetilsiloksan, polivinilalkol, polivinilidenflorid, selüloz asetat veya polisülfon sayılabilir. Uygun membran malzemelerinin seçiminde besleme bileşenleri ve işletme şartları dışında hazırlanacak membranın ısıl, kimyasal ve mekaniksel dayanıma sahip olması, membran ömrünün uzun olması ve ekonomik olması önemli seçim kriterleridir (Paul, 1998). Membran hazırlanmasında çözelti döküm tekniği, faz inversiyonu, sinterleme, ektrüzyon gibi teknikler kullanılabilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında kullanılacak olan polidimetilsiloksan (PDMS); kimyasal stabilite, oksidasyon direnci, elektrik yalıtımı, düşük camsı geçiş sıcaklığı, hidrofobiklik, biyouyumluluk ve optik şeffaflık gibi birçok olumlu özelliğinden dolayı birçok imalat uygulamasında tercih edilen bir polimerdir. Polimer kimyasal yapısında esneklik ve yüksek enerjili siloksan bağları, düşük moleküler kuvvete sahip metil grupları ve amin, hidroksil ve epoksi gibi farklı fonksiyonel gruplar içerir (Kilic, 2021).

Membran boyunca taşınım ve ayırma için itici kuvvet farklı membran proseslerinde basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel farkı veya besleme ve permeat tarafındaki kimyasal potansiyel farkı olabilmektedir (Paul, 1998). Günümüzde pervaporasyon (PV) yöntemi, solvent dehidrasyonu, çözücü geri kazanımı ve organik karışımların ayrılması gibi geniş bir kullanım yelpazesine sahip olan, denge

reaksiyonlarının ileri yönde gerçekleşebilmesini temin edebilen ve ek bir ayırma adımı kullanmaksızın azeotropik sistemlerin ayrılmasını sağlayabilen bir membran ayırma işlemidir. Pervaporasyon yöntemi, distilasyon gibi geleneksel ayırma tekniklerinden biriyle veya bir kimyasal reaktörle birlikte hibrit prosesler olarak değerlendirilip yenilikçi prosesler ortaya konabilir (Chapman, 2008). Pervaporasyon prosesindeki itici güç, membranın permeat tarafına vakum uygulayarak veya süpürücü gaz geçirmek suretiyle gerçekleştirilebilen, permeat tarafında kısmi basınç düşüşü ile elde edilen bir kimyasal potansiyel farkıdır. Teorik olarak uygulanabilir olmasına rağmen, süpürme gazı pervaporasyonu düşük itici güçler sağlar ve endüstriyel uygulamalar için vakum pervaporasyonu ortak seçimi temsil eder. Pervaporasyon, membrandan geçen bileşenlerin kısmi basınçları genellikle karşılık gelen doyma basınçlarından daha düşük olduğundan membranın diğer tarafından permeat buhar olarak çıktığından faz değişiminin meydana geldiği bir membran prosesidir (Pereira C. R., 2006).

Membran ayırma performansını iyileştirmek için zeolit ve benzeri inorganik dolgu maddeleri polimerik matrislere dahil edilebilir. Farklı yapı ve özelliklere sahip malzemeler kullanılarak hazırlanan inorganik-organik kompozit membranlar, yani karışık matris membranlar (MMM'ler), inorganik ve organik malzemelerin ayırma özelliklerini birleştirdiğinden kompozitler membran ayırma işlemlerinde önemli bir role sahiptir (Tirnakci, 2021).

Sıvı karışımlarının ayrılması işlemlerinde buhar-sıvı denge hesaplamaları termodinamik özelliklerin ortaya konması ve proses cihazlarının tasarlanmasında önemlidir. Buhar-sıvı denge kestirimine yönelik birçok model ortaya konmuştur. Bu modeller arasında en yaygın biçimde kullanılanlardan birisi UNIFAC modelidir.

Bu tez çalışması kapsamında etanol, aseton, bütanol ve su saf maddeleri ve sulu ikili karışımlar ele alınarak, bu karışımların ayrılması için yoğun ve NaY, TiO_2 ve 5A katkılı polidimetilsiloksan membranlar hazırlanmıştır. Yapılan karakterizasyon analizleri (FTIR, DSC, TGA analizleri ve çekme tesleri) sonucunda en uygun membran tipi olarak zeolit NaY katkılı PDMS membran belirlenmiştir. PDMS/NaY membranlar kullanılarak 30, 40 ve 50 ^{o}C sıcaklıklarda sorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca UNIFAC modeli kullanılarak izotermal buhar-sıvı denge

hesaplamaları gerçekleştirilerek farklı sistemlerin termodinamik özellikleri ortaya konmuş ve sonuçlar UNIFAC Dortmund modeli ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. PDMS/NaY membranın performansını ortaya koymak için farklı sıcaklıklarda tek bileşen pervaporasyon deneyleri yapılarak elde edilen akı değerleri çözünme-difüzyon temelinde gerçekleştirilen modelleme çalışmalarının sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

1.2 Tezin amacı

Sanayinin birçok uygulama alanında sıvı ve gaz karışımlarının ayrılmasında yüksek performanslı ve ekonomik çözümler sunabilen membran ayırma prosesleri arasında pervaporasyon yöntemi ticari boyuta taşınabilmiş ve üzerinde yoğun bir şekilde çalışmaların devam ettiği önemli bir sıvı ayırma yöntemidir. Diğer membran proseslerinde olduğu gibi membran önemli bir proses bileşenidir ve ayrılması hedeflenen karışıma yönelik seçici membran malzemesinin üretilmesi çok önemlidir.

Proses ekipman tasarımına yönelik buhar-sıvı dengesi hesaplamalarının uygun bir model kullanılarak gerçekleştirilmesi ve membran boyunca taşınım olayının farklı membran malzemeleri ve karışımlar için çözümlenmesi önem arz etmektedir. Bu nedenle, özellikle sanayide çok kullanılan çözücülerden olan bütanol, aseton ve etanolün sulu karışımlarından ayrılmasına yönelik farklı membran çözümlerinin ortaya konması ve en uygun olabilecek malzemenin belirlenerek tek bileşen pervaporasyon modelleme çalışmasının yapılması ve buhar-sıvı denge hesaplamalarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Zeolit NaY, TiO_2 ve zeolit 5A katkılı olarak hazırlanacak olan polidimetilsiloksan membranlar arasından saf etanol, aseton, bütanol ve su ve sulu ikili karışımlarına yönelik olarak ısıl, kimyasal ve mekaniksel olarak en uygun olanının belirlenmesi, ikili karışımların buhar-sıvı denge hesaplamalarının UNIFAC modeliyle gerçekleştirilmesi, UNIFAC Dortmund modeliyle karşılaştırılması, termodinamik özelliklerin belirlenmesi, pervaporasyon yöntemiyle geçirgenlik testlerinin yapılması ve çözünme-difüzyon teorisi temelinde tek bileşen geçişi modelleme çalışmalarının gerçekleştirilmesidir.

2
MEMBRANLAR VE MEMBRAN PROSESLERİ

2.1 Membran tanımı ve kullanım alanları

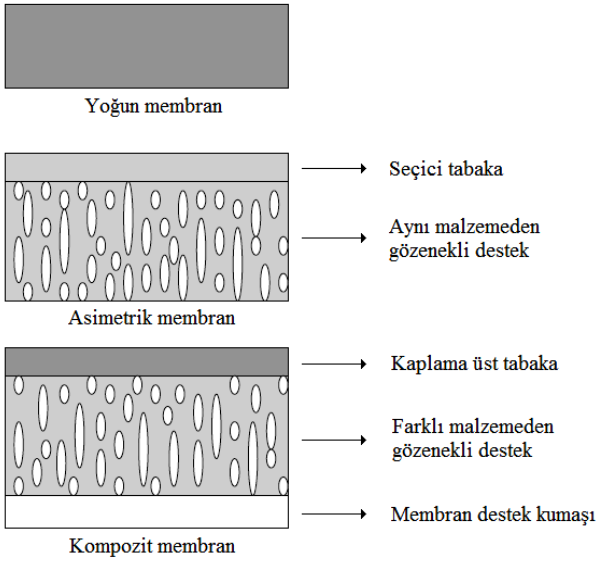
Membran, iki fazı birbirinden ayıran ve karışımı oluşturan kimyasal türlerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan bir ara faz veya engel olarak tanımlanır. Sıvı veya gaz fazda olmak üzere, farklı membran uygulamalarında kütle aktarımı belli bir seviyede tutularak bir bileşenin geçişine izin verilirken diğer bileşenin geçişi sınırlanarak basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel farkı gibi farklı itici kuvvetlerin yardımıyla ayırma işlevi yerine getirilir. Yapısal olarak membranlar homojen, heterojen, simetrik ve asimetrik olabilirler. Membranlar nötr olabilir veya yük taşıyabilirler (Nath, 2017; Al-ghezawi, 1996; Afyon, 2008).

Gözeneksiz veya mikrometreden nanometre ölçeğine kadar olmak üzere farklı yöntemlerle hazırlanabilen membranlar sentetik ve ince yapılardır. Membranların en temel özelliği seçici geçirgenliğidir. Bununla beraber, bir membran yüksek seçicilik ve/veya geçirgenlik değerleri vermesi dışında aynı zamanda kimyasal ve mekaniksel dayanımlı ve ekonomik olmalıdır (Salt Y. T., 2020). Membranların giriş ve çıkış akımları sıvılar, her çeşit gazlar veya ikisinin kombinasyonu olabileceği gibi kullanım amacı da çalışılan sektöre veya uygulama alanına göre değişiklik göstermektedir (Nath, 2017).

Meyve sularının konsantre edilmesinden kontrollü ilaç salınımına kadar geniş bir aralıkta uygulama alanı olan membran prosesleri; enerji tüketimlerinin göreceli olarak daha düşük olması, diğer proseslerle kolaylıkla adapte edilebilmesi, besleme miktarının kolaylıkla değiştirebilmesi gibi avantajları nedeniyle geleneksel ayırma prosesleriyle yarışmalı proseslerdir. Ekonomik biçimde ticari olarak uygulanabilmesi için hazırlanacak membranların yüksek akı ve seçicilik değerleri verebilecek şekilde uzun ömürlü olmaları ve ayrıca kimyasal, ısıl ve mekaniksel dirence sahip olmaları gerekmektedir (Arçevik, 2010; Baker, 2012).

2.2 Membran sınıflandırılması

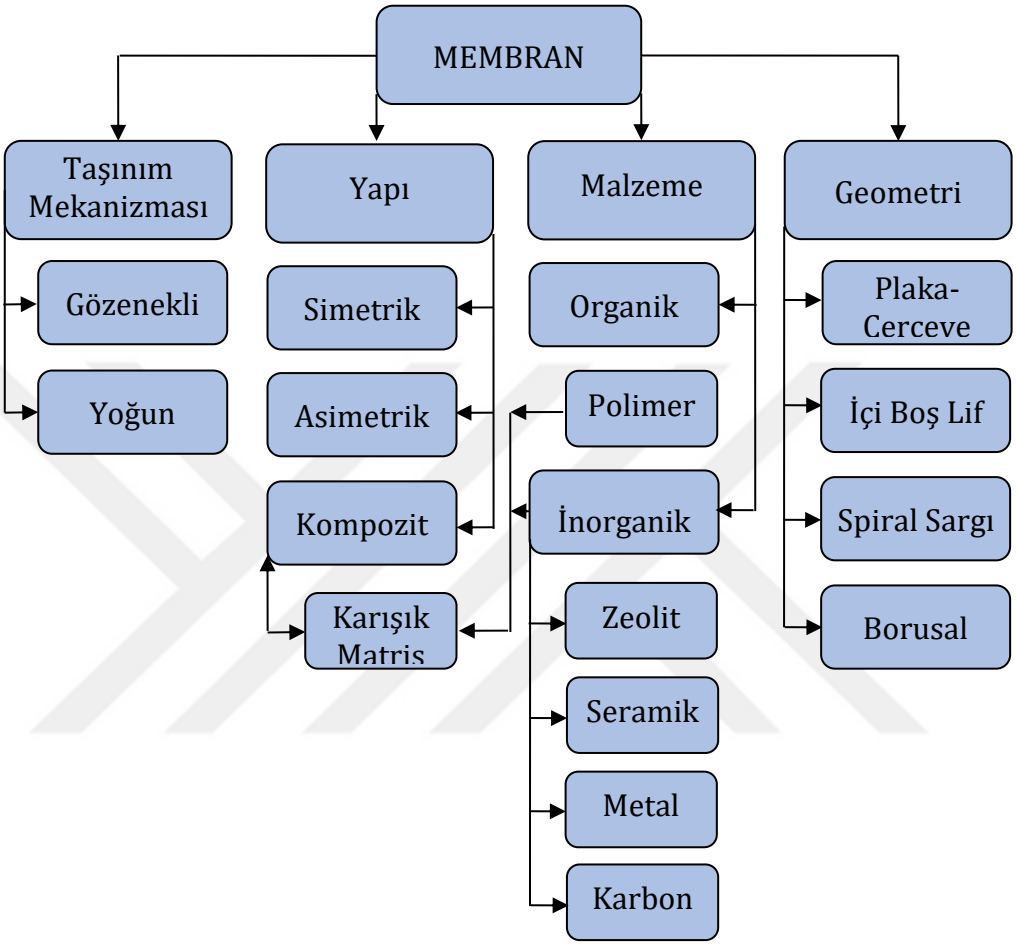
Membranlar, yapılarına ve ayırma mekanizmalarına göre mikrogözenekli membranlar veya gözeneksiz (yoğun) membranlar olarak sınıflandırılabilir. Pervaporasyon uygulamalarında homojen, asimetrik veya kompozit membranlar kullanılabilmektedir. Homojen ve asimetrik membranlar aynı malzemeden, kompozit membranlar ise farklı malzemelerden hazırlanmaktadır (Şekil 2.1) (Smitha, 2004).



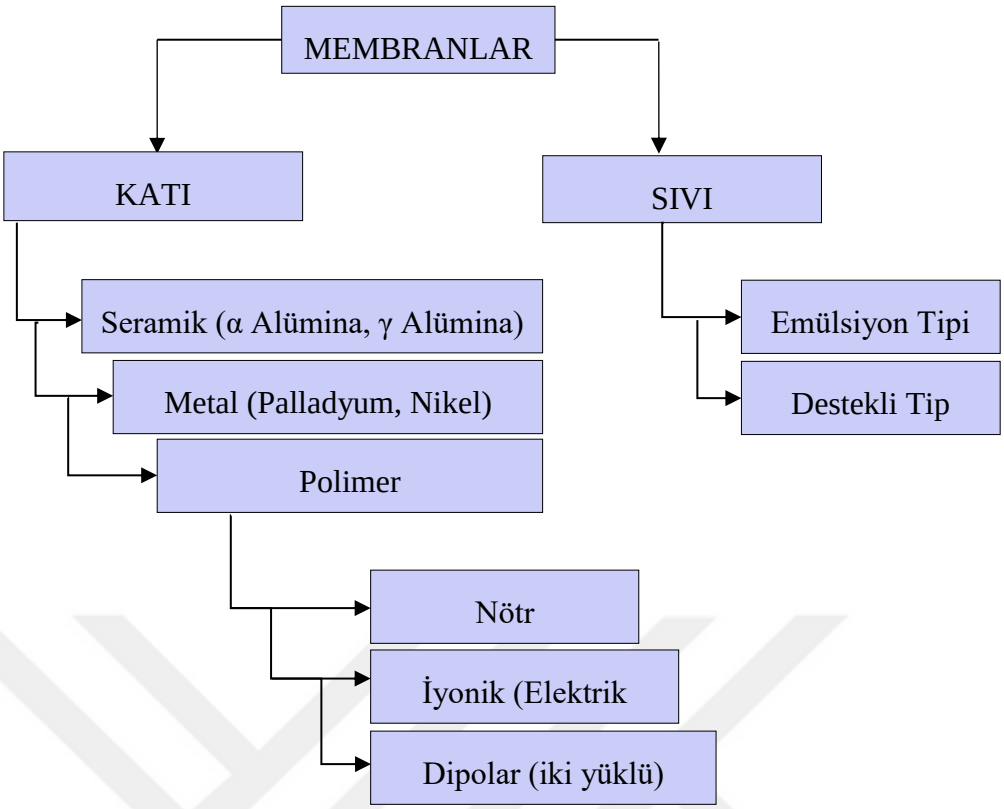
Şekil 2.1 Farklı membran tiplerinin gösterimi (Smitha, 2004)

Homojen ve asimetrik membranların enine kesit yönünde fiziksel yapıları farklıdır. Asimetrik ve kompozit membranlar yapısal olarak benzerlik gösterirken iki membran arasındaki fark kompozit membranın destek tabakalı olarak hazırlanmasıdır. Organik membranların hazırlanması göreceli olarak daha kolay ve uygun maliyetli olmasına rağmen genellikle ısıl, kimyasal ve mekaniksel olarak dayanımları performanslarını sınırlandırmaktadır. İnorganik membranların ısıl ve mekaniksel dayanıma sahip olmasına rağmen hazırlama maliyetleri ve uygulama zorlukları kullanımlarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, organik ve inorganik yapıların özelliklerinin bir araya getirilmesi hem membran yapısal özelliklerinin hem de performansının geliştirilmesini sağlayabilmektedir (Wang, 2020). Uygulama alanına, kullanılacak membran prosesine, besleme karışımının bileşimine, proses

şartlarına ve hedeflenen ayırma performansına bağlı olarak membranlar; plaka çerçeve, içi boş lif, spiral sargı veya borusal geometrilere sahip modüller içerisinde kullanılmaktadır. Membranların genel ve faz durumuna göre yapılmış sınıflandırmaları Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'de verilmiştir (Rautenbach, 1989).



Şekil 2.2 Membranların genel sınıflandırılması (Nair, 2007; Salt Y. T., 2020)



Şekil 2.3 Fazlarına göre membranların sınıflandırılması (Rautenbach, 1989)

Ayrılması gereken besleme karışımının özellikleri, bileşenlerinin birbiriyle ve membran malzemesiyle olan muhtemel etkileşimleri, membran prosesi ve operasyonel şartlar dikkate alınarak uygun membran malzemelerinin ve hazırlama yönteminin belirlenmesi gerekmektedir. Membranların fiziksel yapısı, ilgili membran prosesleri ve hazırlama yöntemleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir (Cardew, 2007). Bu sınıflandırma çok kesin çizgiler belirtemez. Çünkü birçok membran tipi az ya da çok başka birkaç membran tipine dahil olabilir.

Tablo 2.1 Membran hazırlama yöntemleri (Cardew, 2007)

Fiziksel Yapı		Membran Prosesi	Hazırlama Yöntemi
Yoğun	Homojen	Elektodiyaliz, gaz ayırma, pervaporasyon	Döküm Ekstrüzyon
	Kompozit	Elektodiyaliz, Elektrosentez	Laminasyon Reaksiyon
Gözenekli	Homojen	Mikro ve Ultra filtrasyon, membran distilasyonu	Germe Sinterleme Yüzeysel Aşındırma
	Asimetrik	Mikro ve Ultra filtrasyon, Membran distilasyonu, Ters Osmoz, Gaz ayırma	Çözelti Faz Dönüşümü Isıl Faz Dönüşümü
	Kompozit	Ters Osmoz, Gaz ayırma	Kaplama Yüzeysel Polimerizasyon Plazma Laminasyon

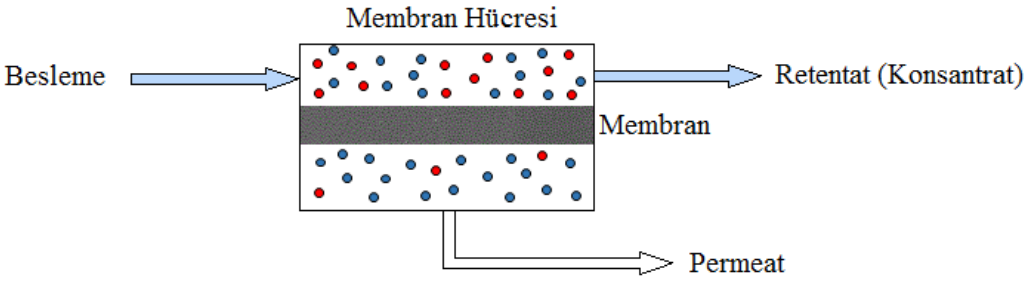
2.3 Membran prosesleri

Literatürde çeşitli tipte membran proseslerinden bahsedilmektedir. Bu prosesler, proseste kullanılan itici güce göre sınıflandırılabilirler. Ters osmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) basınç farkının itici kuvvet olduğu prosesler iken konsantrasyon değişiminin itici kuvvet olduğu proses diyaliz, elektriksel potansiyelin itici kuvvet olduğu proses ise elektrodiyalizdir (Nath, 2017). Ayırma potansiyellerine göre membran prosesleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir (Cheremisinoff, 2001; Ezugbe, 2020; Wang, 2020).

Tablo 2.2 Ayırma potansiyeli bakımından bazı membran prosesleri (Cheremisinoff, 2001; Ezugbe, 2020; Wang, 2020)

Membran Prosesi	İtici Kuvvet	Uygulama
Ters Osmoz	Basınç farkı (15-75 bar)	Sulu düşük Mw'lı çözeltiler Sulu organik çözeltiler
Ultrafiltrasyon	Basınç farkı (2-5 bar)	Makromoleküler çözeltiler Emülsiyonlar
Mikrofiltrasyon	Basınç farkı (1-3 bar)	Süspansiyonlar Emülsiyonlar
Gaz Permeasyonu	Basınç farkı ≤ 80 bar	Gaz karışımları Gaz- buhar karışımları
Pervaporasyon	Kısmi basınç farkı	Organik-organik karışımlar Su-organik karışımları
Membran Distilasyonu	Buhar basıncı, ısıl	Atık su arıtımı Desalinasyon
Sıvı Membranlar	Konsantrasyon farkı	Sulu veya sulu organik çöz. Düşük M_w sulu çöz. Sulu çözeltilerde metal iyonları
Diyaliz	Konsantrasyon farkı	Sulu çözeltiler
Elektrodiyaliz	Elektrik alanı	Sulu çözeltiler

Temel olarak bir membran ayırma prosesi Şekil 2.4' te gösterilmiştir (Nath, 2017).



Şekil 2.4 Membran ayırma prosesi (Nath, 2017)

Membran ayırma proseslerinde membranın içinden geçen akı şu şekilde hesaplanır (Nath, 2017):

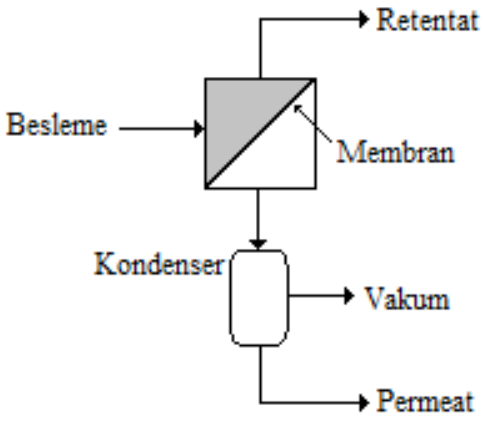
$$Akı = \frac{Membran\ geçirgenliği}{Membran\ kalınlığı}(İtici\ kuvvet) \tag{2.1}$$

Yukarıdaki eşitliğe dayanarak akının lineer olarak hem geçirgenliğe hem de itici kuvvete bağlı olduğu görülür. Bu itici kuvvet basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve kimyasal potansiyel gibi etkenlerdeki fark olabilir. Akı aynı zamanda membran kalınlığına da bağlıdır. Aynı işletme koşulları altında olmak üzere, membran geçirgenliğine etkileyen bir çok parametre olmasına rağmen membran kalınlığı azaldıkça akıda artış meydana geleceği söylenebilir (Nath, 2017).

3
PERVAPORASYON

Pervaporasyon, membranın seçici geçirgenliği ve faz değişimi dikkate alınarak seçici geçirgenlik (permselective) ve buharlaştırma (evaporation) kelimelerinden türetilmiş bir kelimedir. Pervaporasyon, yoğun bir membranda olan kütle aktarımına dayalı bir ayırma prosesidir.

Pervaporasyon yönteminin çalışma prensibi, sıvı haldeki beslemenin, membranın bir yüzeyi ile temasa geçirilmesi ve itici kuvvetlerin yardımıyla membranın diğer yüzeyinden buhar halde çıkan maddelerin soğutularak yoğuşturulması ve ayrılmasıdır. Pervaporasyon yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verimiştir.



Şekil 3.1 Pervaporasyon yönteminin şematik gösterimi (Slater, 2006)

Pervaporasyon ile ayrılan permeat bileşenler sıvı fazdan buhar fazına geçiş yapar. Pervaporasyonda membran kesiti boyunca itici güç beslemedeki bileşenlerin kısmi basınçları ile membrandan geçen maddelerin kısmi basınçları arasında fark oluşturulması ile sağlanır. Bu fark, sıcaklık farkı uygulanması, taşıyıcı gaz beslenmesi ya da membrandan geçen akım kısmına vakum uygulanması ile sağlanabilir.

Pervaporasyon prosesi, azeotropik karışımların düşük maliyetle ve yüksek verimle ayrılmasını sağlayan enerji etkin bir ayırma prosesidir. Organik/su karışımlarının dehidrasyonu, sudaki organik bileşenlerin geri kazanılması ve organik-organik karışımların ayrılması için pervaporasyon prosesi geçtiğimiz yıllar boyunca potansiyel

alternatif proses olarak kabul görmüştür. Pervaporasyon ile ilgili şimdiki araştırmalar yeni membran malzemelerinin ve proses tasarımlarının geliştirilmesini kapsamaktadır. Pervaporasyon yönteminin uygulanmasında kütle transfer performansının kestirimi ve analiz edilmesi önemli bir konudur ve bu amaca yönelik literatürde çeşitli modeller ortaya konmuştur (Pereira S. S., 2010; Huang, 1991; Feng, 1997; Lipnizki, 2001).

Gözeneksiz (yoğun) polimerik membranların kullanıldığı pervaporasyon prosesinde, membran boyunca faz değişimine uğrayarak seçici bir şekilde membranın diğer tarafına geçen permeat akımı soğutularak sıvı fazda toplanır. Pervaporasyon yönteminde itici kuvvet, membranın her iki tarafı arasında oluşan kimyasal potansiyeldeki farktır.

Çözünme-difüzyon modeli temelinde ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon prosesinin avantajları arasında ayırma için üçüncü bileşenin kullanılmaması ve düşük enerji tüketimi gereksinimi sayılabilir. Pervaporasyon yöntemi son yıllarda özellikle sıvı hidrokarbon karışımlarının ayrılması (petrokimyasal uygulama, alkol/eter ayırmaları), uçucu organik bileşiklerin sudan uzaklaştırılması, desalinasyon, atık suların arıtılması ve gliserinden suyun uzaklaştırılması gibi geniş bir uygulama alanında kullanılmıştır (Jyoti, 2015).

Geleneksel ayırma teknolojileri ile karşılaştırıldığında, pervaporasyon yöntemi, basitlik ve esneklik gibi avantajları sağlarken, aynı zamanda düşük maliyet, düşük enerji tüketimi ve yüksek verimlilik gibi önemli özelliklere de sahiptir (Wang, 2020).

Pervaporasyon yönteminin ticari ölçekte ilk uygulamaları arasında hidrofilik polimerik membranların kullanıldığı çözücü dehidrasyonu yer almaktadır. Organik/su karışımlarından organik bileşenlerin geri kazanılmasında hidrofobik membranların kullanılması temel yaklaşımdır. Geleneksel membran ayırma prosesleriyle entegre edilebilen pervaporasyon teknolojisiyle polimerik membranlar kullanılarak organik kirletici bileşiklerin ve aroma bileşikleri gibi yüksek değerli ürünlerin ayrılması gerçekleştirilebilmektedir. Nadiren seramik membranlar da kullanılabilmektedir. Organik bileşenlerin ayrılmasında en çok kullanılan polimerik malzemelerden biri polidimetilsiloksandır (PDMS). PDMS, esnek yapısı nedeniyle organik maddelere karşı yüksek seçicilik ve geçirgenlik sergiler ve bu nedenle organik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasında önemli tercihlerden birisidir (Jyoti, 2015).

3.1 Langmuir ve Henry kanunu izotermleri

Pervaporasyonda bileşenin membran boyunca taşınması çözünme-difüzyon modeli ile tanımlanır. Pervaporasyon için taşınım olayının modellenmesinde, sınır tabakası tarafından buhar fazında sunulan direncin ihmal edilebilir olduğu ve geçirgen taraf düşük vakumda tutulduğu için çözünen madde konsantrasyonunun geçirgen tarafta sıfır olduğu varsayımı yapılabilir (Jyoti, 2015).

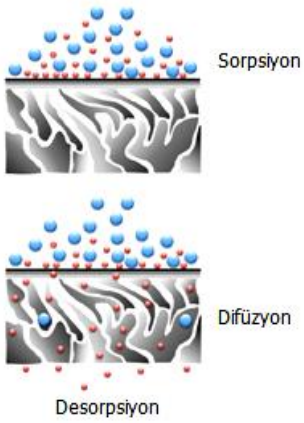
7.1.1 Çözünme-Difüzyon modeli

Yoğun polimerik membranların kullanıldığı pervaporasyon yönteminde membran boyunca taşınım hem termodinamik hem de kinetik kısımdan oluşmaktadır. Termodinamik kısım, bileşenin membran malzemesi içindeki çözünürlüğünden oluşurken, kinetik kısım retentatın membran boyunca difüzyonunu ifade etmektedir. Besleme karışımını oluşturan bileşenlerin membrandan geçişi sırasında farklı bileşenlerin membran malzemesiyle etkileşimleri olurken, diğer yandan retentatların birbirleriyle olan etkileşimleri de oluşacaktır. Bu nedenle bir bileşenin geçişi diğer bileşenin geçişi üzerinde bir etkiye sahip olacaktır (Jyoti, 2015; Mulder M. F., 1985). Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilen çözünme-difüzyon modeli, pervaporasyon için en yaygın olarak kabul edilen taşınım mekanizmasıdır. Bu modelde, karışımdaki bir bileşenin membran boyunca taşınımı üç ardışık adımdan oluşmaktadır (Jyoti, 2015; Mulder M. S., 1986).

(i) Besleme karışımından membran yüzeyine seçici sorpsiyon,
(ii) Membran boyunca seçici difüzyon,
(iii) Membranın diğer tarafında buhar faza desorpsiyon

Çözünme-difüzyon modeli temelinde, pervaporasyon membranlarının ayırma performansı, ayrılması hedeflenen bileşenin membran malzemesiyle benzeşimi ve etkileşimi dikkate alınarak çözünürlük seçiciliği ve/veya difüzyon seçiciliğinin geliştirilmesiyle arttırılabilir. Membran malzemesi ve ilgili bileşen arasındaki benzeşimin belirlenmesinde Hildebrand ve Hanson çözünürlük parametreleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak, membran malzemesi ve bir bileşenin çözünürlük parametreleri ne kadar yakınsa, ilgili bileşenin sorpsiyonunun daha fazla olacağı

öngörülmektedir (Ong, 2016; Mulder M. S., 1986). Difüzyon seçiciliği ise nüfuz eden bileşenlerin boyutuna ve şekline, polimer zincirlerinin hareketliliğine, besleme karışımındaki bileşenler arasındaki ve ayrıca bileşenler ile membran malzemesi arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Daha spesifik olarak, difüzyonun membranın fraksiyonel serbest hacmi (FFV) ile yakından ilişkili olduğu öne sürülmektedir (Ong, 2016).



Şekil 3.2 Çözünme-difüzyon modelinin şematik gösterimi (Jyoti, 2015; Mulder M. S., 1986)

7.1.2 Çözünürlük parametresi teorisi

Polimer ve çözünenler arasındaki muhtemel etkileşimlerin öngörülmesinde kullanılan genel bir yaklaşım çözünürlük parametresi teorisidir. Başlangıçta sıvıların karışma davranışını açıklamak için geliştirilmiş olan çözünürlük parametresi teorisi, polimerlerin ve çözücülerin benzeşiminin tahmin edilmesinde de çok faydalıdır. Bir polimerin bir çözücü içinde çözünmesi, (3.1) eşitliğinde verilen karışma serbest enerjisi ile belirlenir (Nijhius, 1993; Miller-Chou, 2003):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \qquad (3.1)$$

Bu eşitlikte ΔG_m ve ΔH_m sırasıyla karışma Gibbs serbest enerji değişimi ve entalpi değişimidir. T, mutlak sıcaklık, ΔS_m ise karışma entropi değişimidir. Bir polimerin çözücüde şişmesi, entropide (J/mol-K) nispeten küçük bir artışla bağlantılı olduğundan, entalpi teriminin (J/mol) büyüklüğü, serbest enerji değişimi (J/mol) işaretinin belirlenmesinde önemli bir faktördür ve ΔH_m mümkün olduğunca düşük olmalıdır (Nijhius, 1993). Hildebrand tarafından çözünen bir maddenin bir çözücü içindeki

çözünürlük derecesi çözücülerin iç basınçları ile belirlendiği ortaya konmuş, Scatchard, Hildebrand teorisine kohesif enerji yoğunluğu kavramı katkısında bulunmuştur. Bu temelde karışma entalpisi (3.2) eşitliğiyle verilmektedir (Nijhius, 1993; Miller-Chou, 2003):

$$\Delta H_m = V_{karışım}\left[\left(\frac{\Delta E_i}{V_i}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_j}{V_j}\right)^{1/2}\right]^2 \varphi_i \varphi_j \qquad (3.2)$$

(3.2) eşitliğinde; $V_{karışım}$, karışımın molar hacmi, φ_i ve φ_i (m^3/m^3) karışımdaki i ve j bileşenlerinin hacim kesridir. Kohezif enerji E, moleküller arası kuvvetlerin tümünün olmadığı durumda malzemenin birim molü başına iç enerjisindeki artıştır. $\Delta E_i/V_i$ terimi ise malzemenin birim hacmi başına bütün moleküller arası fiziksel bağlantıları kırmak için gerekli olan enerjidir ve çözünürlük parametresiyle (δ: $J^{1/2}$/mol-K) bağlantılı olmak üzere iç basınç veya kohesif enerji yoğunluğu (CED) olarak adlandırılmaktadır (Nijhius, 1993; Miller-Chou, 2003):

$$CED = \Delta E_i/V_i = (\Delta H_{buh} - RT)/V_i \qquad (3.3)$$

(3.2) denkleminde ΔH_{buh} buharlaşma entalpisidir. Hildebrand çözünürlük parametresi kohezif enerji yoğunluğunun karekökü olarak tanımlanmaktadır:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i}{V_i}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3.4)$$

Toplam buharlaşma enerjisi yani ΔE_i (J/mol), dispersiyon kuvvetleri (ΔE_d), polar etkileşimleri (ΔE_p) aşabilmek ve hidrojen bağlarını (ΔE_h) kırmak için gerekli olan enerjilerin toplamı olarak ifade edilebilmektedir (Nijhius, 1993):

$$\Delta E_i = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \qquad (3.5)$$

(3.5) eşitliğinin her iki tarafı molar hacime bölünür ve (3.4) eşitliği ile birlikte düzenlenirse:

$$\delta_i^2 = \delta_{d,i}^2 + \delta_{p,i}^2 + \delta_{h,i}^2 \qquad (3.6)$$

Karışma ısısı çözünürlük faktörü ile ilgilidir ve $(\delta_1 - \delta_2)^2$ değerine bağlıdır. Bu değerin sıfıra yaklaşması durumunda, karışma ısısı minimum hale gelecek ve $T\Delta S_m$ teriminden dolayı iki madde karışacaktır. Aynı koşullar makromoleküller için de geçerlidir. δ_1'in değeri δ_2'nin değerine yaklaşırsa polimer ve tek bileşen iyi bir etkileşim gösterecektir

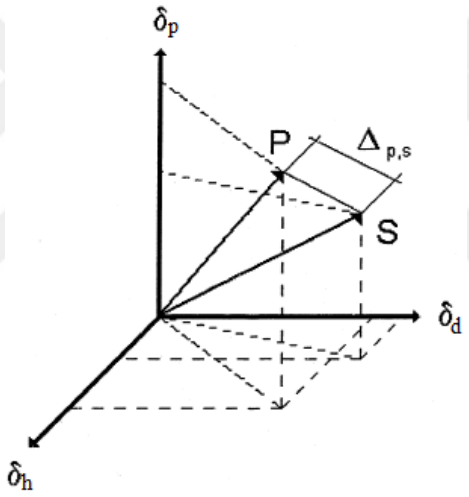
(Nijhius, 1993). İkili bir karışım için birim hacim başına karışma ısısını elde etmek üzere (3.2) eşitliği şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{\Delta H_m}{v} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \tag{3.7}$$

Çözünürlük parametreleri, yarıçap vektörünün son noktası ile temsil edilebildiğinden, üç koordinat, her bir polimeri ve her bir çözücüyü temsil etmek için kullanılabilir. Çözücünün vektör uç noktası ile polimer arasındaki mesafe (3.8) eşitliğinden hesaplanabilir. Şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmektedir (Mulder M. S., 1986; Lipnizki, 2001).

$$\Delta_{P,S} = \left[\left(\delta_{p,s} - \delta_{p,p}\right)^2 + \left(\delta_{d,s} - \delta_{d,p}\right)^2 + \left(\delta_{h,s} - \delta_{h,p}\right)^2 \right]^{1/2} \tag{3.8}$$

$\Delta_{P,S}$ azaldıkça çözücü ve polimer arasındaki etkileşimler azalacak ve bunun sonucunda polimerin şişme oranı artacaktır.



Şekil 3.3 Kartezyen koordinat sisteminde 3 boyutlu bir yüzeyde polimer ve çözücü çözünürlük parametrelerinin gösterimi (Mulder M. S., 1986; Lipnizki, 2001)

3.2 Membran performansı

Pervaporasyon yönteminde seçicilik, besleme karışımının bileşenleri ve membran malzemesi arasındaki benzeşim farklılıklarından ve difüzyon farklılıklardan kaynaklanmaktadır. S_{im}, denge halinde membran tarafından sorbe edilen retentat miktarının bir ölçüsü (çözünürlük) ve p_i, arayüze bitişik fazdaki i türlerinin kısmi basıncı

olmak üzere çözünme-difüzyon modeli temelinde permeat akısı genel olarak şu şekilde ifade edilebilmektedir (Bruggen, 2015):

$$J_i = \frac{S_{im} D_{im}}{L} \left(p_i^f - p_i^p\right) \tag{3.9}$$

Çözünme-difüzyon modeline göre *i* bileşeninin geçirgenliği ve akısı arasındaki ilişki (3.10) eşitliğiyle verilmektedir:

$$J_i = \frac{P_i}{L} \left(f_i^f - f_i^p\right) \tag{3.10}$$

(3.10) eşitliğinde; P_i, *i* bileşeninin membran geçirgenliği, L membran kalınlığı, f_i^f ve f_i^p, sırasıyla besleme ve permeat tarafındaki *i* bileşeninin fügasitesidir. Besleme tarafındaki i bileşeni fügasitesi (3.11) eşitliğiyle ifade edilebilmektedir:

$$f_i^f = x_i \gamma_i P_i^s \tag{3.11}$$

Burada, x_i, γ_i ve P_i^s besleme tarafında i bileşeninin sırasıyla mol kesri, aktivite katsayısı ve doygun buhar basıncıdır (Ong, 2016). Buhar tarafı için fügasite aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$f_i^p = y_i P^p \tag{3.12}$$

(3.12) eşitliğinde y_i permeat tarafında *i* bileşeninin mol kesri ve P^p toplam permeat basıncıdır. Aktivite katsayıları UNIFAC gibi grup katkı yöntemlerinden birisiyle hesaplabilir (Bruggen, 2015). (3.9) ve (3.12) eşitlikleri birlikte değerlendirildiğinde, pervaporasyon için temel taşınım eşitiği şu şekilde yazılabilmektedir (Jyoti, 2015; Das, 2011):

$$J_i = \frac{P_i}{L} (x_i \gamma_i P_i^s - y_i P^p) \tag{3.13}$$

(3.13) denklemi yeniden düzenlenirse:

$$\frac{P_i}{L} = \frac{J_i}{(x_i \gamma_i P_i^s - y_i P^p)} \tag{3.14}$$

elde edilir. (3.14) eşitliğinde P_i/L terimi permeans olarak tanımlanmaktadır (Jyoti, 2015; Das, 2011).

Pervaporasyon yönteminde membran etkinliği ayırma faktörü ve akı ile belirlenmektedir. Ayırma faktörü, membran sisteminin ayırma performansını belirler. Ayırma faktörünün değeri birden sonsuza kadar değişebilir. Ayırma faktörünün değerinin yüksek olması

seçiciliğin de yüksek olduğunu ifade etmektedir. Besleme karışımındaki bir *i* bileşeni için ayırma faktörü (α) şu şekilde tanımlanmaktadır (Wang, 2020; Das, 2011):

$$\alpha_i = \frac{\left(\frac{w_i}{1-w_i}\right)_{permat}}{\left(\frac{w_i}{1-w_i}\right)_{besleme}} \tag{3.15}$$

Pervaporasyon yönetminde diğer performans parametresi olan permeat akısı (J_i) belli bir zaman aralığında toplanan permeat miktarının (m) membran alanı (A) ve zaman aralığına (Δt) bölünmesiyle hesaplanabillir:

$$J_i = \frac{m}{A.\Delta t} \tag{3.16}$$

İdeal membran seçiciliği (β), farklı bileşenlerin geçirgenlik katsayılarının (P) oranıdır:

$$\beta_{i/j} = P_i/P_j \tag{3.17}$$

Toplam membranın performansı pervaporasyon ayırma indeksine (PSI) göre değerlendirilmektedir (Wang, 2020):

$$PSI = J(\alpha - 1) \tag{3.18}$$

4
PERVAPORASYONDA MODELLEME

Pervaporasyon için uygun modelin seçimi uygulama şekline bağlıdır ve gerekli bütün parametreleri içermelidir. Ayrıca, deneysel çalışma sayısını azaltmak için model parametreleri olabildiğince az olmalıdır. Literatürde pervaporasyon için önerilen modeller 3 farklı sınıfa ayrılabilir:

1. Deneysel modeller,
2. Teorik modeller,
3. Yarı-deneysel modeller.

Literatürde bulunan farklı modeller aynı zamanda kütle transferi adımlarına, çok bileşenli karışımlar için uygulanabilirliklerine ve polimerlerin durumuna göre de sınıflandırılır. Çözünme-difüzyon modeli gözeneksiz polimer membranlarda en çok kullanılan modellerden biridir ve membran fazındaki her permeatın molar hacminin membran ile etkileşimde olan sıvı fazların içindeki permeatın molar hacmine eşit olduğu kabul edilir. Bu yaklaşımın etkisinin pervaporasyon yönteminde önemli olmamasına rağmen, yüksek basınçlarda işletilen ters osmoz proseslerinde önemli bir etkiye sahip olabileceği belirtilmektedir (Lipnizki, 2001). Pervaporasyonda taşınım genel olarak 3 ardışık adımdan oluşur (Lipnizki, 2001; Wijmans J. B., 1995)**:**

1. Membranın besleme tarafında karışım bileşenlerinin sorpsiyonu,
2. Membran boyunca difüzyon,
3. Membranın permeat tarafında bileşenlerin desorpsiyonu.

Besleme karışımındaki bileşenlerin sayısı arttıkça, bileşenlerin her birinin ayrı ayrı polimerik membranla etkileşimleri artarken, diğer yandan bileşenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri de artmakta ve değişebilmektedir. Farklı membran yapılarının da (amorf, camsı veya yarı-kristalin) kullanılabileceği göz önüne alındığında modelin karmaşıklığı ve çözümü de zorlaşmaktadır. Beslemede birden fazla bileşen varsa kütle transferindeki bu adımların her biri etkilenebilir. Bu yüzden literatürde sorpsiyon ve difüzyon adımları için farklı modeller ortaya konmuştur. Desorpsiyon adımı bir çok durumda ihmal edilebilir veya sorpsiyon gibi benzer modeller ile tanımlanabilir. Tablo 4.1'de camsı, yarı-kristalin,

çapraz bağlı ve lastikimsi polimerler için ortaya konmuş olan teorik veya yarı deneysel bazı modeller özetlenmiştir (Lipnizki, 2001). Tablo 4.2'de mevcut modeller üzerinde yürütülmüş olan bazı çalışmalar verilmiştir.

Tablo 4.1 Pervaporasyonda kütle transferiyle ilgili bazı modeller (Lipnizki, 2001)

Model	Modelin sınıflandırması	Bileşen sayısı	Camsı polimer	Yarı-kristalin polimer	Çapraz bağlı polimer	Lastikimsi polimer
Sorpsiyon						
Langmuir ve Henry kanunu izotermleri	Deneysel	Tekli	*	*	*	*
Çözünürlük parametresi teorisi	Yarı-deneysel	İkili	*		*	*
Flory-Huggins	Yarı-deneysel	İkili	*	*	*	*
UNIQUAC	Yarı-deneysel	Çoklu	*		*	*
UNIFAC	Teorik	Çoklu	*	*	*	*
Difüzyon						
Deneysel difüzyon katsayıları	Deneysel	Çoklu	*	*	*	*
Serbest hacim	Teorik	İkili	*	*	*	*
Kütle transferi						
Franke'nin deneysel modeli	Deneysel	Çoklu	*	*	*	*
Çözünme-Difüzyon modeli	Yarı-deneysel	Çoklu	*	*	*	*
Maxwell-Stephan teorisi	Teorik	Üçlü	*	*	*	*

Tablo 4.2 Pervaporasyonda kütle transferi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar

Sıra no	Model denklemi	Teori	Referans
1	$J = A' D \frac{1/(d_w - 1)}{L^{1/(d_w-1)+d-d_f}} \Delta C$ J: Akış A': Zamana bağlı bir faktör D: Konsantrasyondan bağımsız difüzyon katsayısı L: Membran kalınlığı ΔC: Membranın iki yüzü arasındaki konsantrasyon farkı d: Euclidean fiziksel boşluk boyutu (d=3) d_w: Aykırı difüzyon faktörü d_f: Fraktal boyut	Süzülme teorisi, fraktal teorisi, serbest hacim teorisi ve random-walk teorisi	(Chen C. H., 2001)
2	$Ji = \frac{1}{1 + (\overline{Di}, exp)/Q_0 . p_{i0} . \overline{\gamma i})} . \frac{\overline{Di}, exp}{\overline{\gamma i}} . \left(\frac{p_{i1} - p_{i3}}{p_{i0}}\right), \quad i = 1, \ldots, k$ Ji: i bileşeninin akışı $\overline{Di}$, exp: i bileşeninin taşınım katsayısı Q_0: Membranın gözenekli destekleyici katmanının geçirgenliği p_{i0}: Saf i bileşiğinin buhar basıncı p_{i1}: i bileşiğinin membranın sıvı faz kısmındaki basıncı p_{i3}: i bileşiğinin membranın buhar faz kısmındaki basıncı $\overline{\gamma i}$: i bileşeninin ortalama aktivite katsayısı	Çözünme-Difüzyon teorisi	(Valentinyi, 2013)
3	$J_i = \frac{D_{im}}{V_i^2 z_e} \left[\left(V_m - 2V_i - 2x_{im} V_i + \frac{V_i^2}{V_m} \right) . \frac{(\emptyset_{io}^2 - \emptyset_{ie}^2)}{2} + \frac{2}{3} x_{im} (V_i - V_m) . (\emptyset_{io}^3 - \emptyset_{ie}^3) - V_i ln \left(\frac{1 - \emptyset_{io}}{1 - \emptyset_{ie}} \right) \right]$ J_i: Akış D_{im}: Ortak difüzyon katsayısı V_i: i bileşeninin molar hacmi V_m: Membranın molar hacmi X_{im}: Flory-Huggins etkileşim parametresi z_e: Cartesian koordinatlarında membranın alt kısmındaki kalınlığı $\emptyset_{io}$: Membranın üst kısmıda i bileşeninin hacim kesri $\emptyset_{eo}$: Membranın alt kısmında i bileşeninin hacim kesri	Stefan-Maxwell ve Flory-Huggins teorisi	(Schaetzel P. B., 2001)

Tablo 4.2 Pervaporasyonda kütle transferi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar (devamı)

3	$J_i = \frac{D_{im}}{V_i^2 Z_e}\left[V_i(\emptyset_{io} - \emptyset_{ie}) + \frac{(\emptyset_{io}^2 - \emptyset_{ie}^2)}{2}(V_m - 2V_i - 2x_{im}V_i) + \frac{(\emptyset_{io}^3 - \emptyset_{ie}^3)}{3}(2x_{im}V_i - (V_m - V_i).(1 + 2x_{im})) + \frac{(\emptyset_{io}^4 - \emptyset_{ie}^4)}{2}(V_m - V_i)x_{im}\right]$ J_i: Akış D_{im}: Ortak difüzyon katsayısı V_i: i bileşeninin molar hacmi V_m: Membranın molar hacmi X_{im}: Flory-Huggins etkileşim parametresi Z_e: Lagrangian koordinatlarında membranın alt kısmındaki kalınlığı $\emptyset_{io}$: Membranın üst kısmında i bileşeninin hacim kesri $\emptyset_{eo}$: Membranın alt kısmında i bileşeninin hacim kesri	Stefan-Maxwell ve Flory-Huggins teorisi	(Schaetzel P. B., 2001)
3	$J_i = \frac{D_{im}B_i}{V_i z_e}.\left[\left(1 - \frac{V_m}{V_i}\right).(\emptyset_{io} - \emptyset_{ie}) - \frac{V_m}{V_i} ln\left(\frac{1-\emptyset_{io}}{1-\emptyset_{ie}}\right)\right]$ J_i: Akış D_{im}: Ortak difüzyon katsayısı B_i: Polimer/çözücü sistemine ve sıcaklığa bağlı sabit V_i: i bileşeninin molar hacmi V_m: Membranın molar hacmi z_e: Kartezyen koordinatlarında membranın alt kısmındaki kalınlığı $\emptyset_{io}$: Membranın üst kısmıda i bileşeninin hacim kesri $\emptyset_{eo}$: Membranın alt kısmında i bileşeninin hacim kesri	Stefan-Maxwell ve Freundlich teorisi	(Schaetzel P. B., 2001)
3	$J_i = \frac{D_{im}B_i}{V_i Z_e}.\left[\left(\frac{V_m}{V_i} - 1\right).\frac{\emptyset_{io}^2 - \emptyset_{ie}^2}{2} + \emptyset_{io} - \emptyset_{ie}\right]$ J_i: Akış D_{im}: Ortak difüzyon katsayısı B_i: Polimer/çözücü sistemine ve sıcaklığa bağlı sabit V_i: i bileşeninin molar hacmi V_m: Membranın molar hacmi Z_e: Lagrangian koordinatlarında membranın alt kısmındaki kalınlığı $\emptyset_{io}$: Membranın üst kısmıda i bileşeninin hacim kesri $\emptyset_{eo}$: Membranın alt kısmında i bileşeninin hacim kesri	Stefan-Maxwell ve Freundlich teorisi	(Schaetzel P. B., 2001)
4	$J_{i,T_1} = J_{i,T_2} exp\left[\frac{E_{a,i}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$ J_{i,T_1}: T_1 sıcaklığındaki kısmi akış J_{i,T_2}: T_2 sıcaklığındaki kısmi akış $E_{a,i}$: Aktivasyon enerjileri R: Gaz sabiti	Genel Fick yasası	(Gonzalez, 2001)

Tablo 4.2 Pervaporasyonda kütle transferi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar (devamı)

5	$$\frac{dA}{dw_{1,i}} = \frac{M}{J_i - w_{1,i}J}$$ A: Membran yüzey alanı M: Besleme akışı J: Toplam permeatın akışı J_i: Kısmi permeat akışı $w_{1,i}$: Permeatın besleme kısmındaki konsantrasyonu	Genel Fick yasası	(Neto, 2000)
6	$$\rho w_i^{m,F} \frac{1}{a_i}\frac{da_i}{dz} = \sum_{j=1}^{N_c+1} \frac{1}{\Omega_j}\frac{w_i^{m,F} n_j - w_j^{m,F} n_i}{D_{ij}}$$ ρ: Toplam kütle konsantrasyonu a_i: i bileşeninin aktivitesi n_i: i bileşeninin kütle akışı n_j: j bileşeninin kütle akışı N_c: Bileşenlerin sayısı dz: Akış yönü $w_i^{m,F}$: i bileşeninin besleme kısmındaki kütle kesri $w_j^{m,F}$: j bileşeninin besleme kısmındaki kütle kesri Ω_j: Yoğunluk ve kütle kesri ile hesaplanan j bileşeni parametresi D_{ij}: İkili etkileşim Stefan-Maxwell difüzyon katsayısı parametresi	Flory-Huggins veya UNIQUAC, Stefan-Maxwell	(Cunha, 2002)
7	$$J = -D_m\Omega_m = vC_p = kPe\frac{C_b e^{Pe} - \frac{C_{mp}}{H_0}}{e^{Pe} - 1 + N}$$ J: Konvektif ve difüzyon kütle transfer oranı k: Sınır katman için olan difüzyon kütle transfer katsayısı (=D/ δ) Pe: Peclet sayısı (=v δ/D) C_b: Giren konsantrasyon C_{mp}: Membran katmanı ve permeat konsantrasyonu H_0: Çözünürlük katsayısı ($C_m^* = H_0 C^*$) N: Tanımlanan sabit (=kPe/$k_m H_0$)	Genel Fick yasası	(Nagy, 2010)
8	$$J_i = w_i exp(\varepsilon_i x_i) exp\left[\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right](x_i\gamma_i p_i^{sat} - y_i P_P)$$ J_i: i bileşeninin akışı w_i: Normalize edilmiş geçirgenlik faktörü ε_i: Normalize edilmiş üssel geçirgenlik faktörü x_i: Besleme kısmındaki mol kesri E_i: i bileşeninin aktivasyon enerjisi T_{ref}: Referans sıcaklık γ_i: Aktivasyon katsayısı y_i: Permeat kısmındaki mol kesri p_i^{sat}: i bileşeninin buhar basıncı P_P: Permeat kısmındaki basınç	Çözünme-Difüzyon teorisi	(Ashraf, 2017)

Tablo 4.2 Pervaporasyonda kütle transferi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar (devamı)

9	$\gamma_{i,3} = \frac{\frac{B_i}{\delta}\left(P_{i,*}^2 - P_{i,3}^2\right) + \frac{C_i}{\delta}\left(P_{i,*} - P_{i,3}\right)}{\frac{B_i}{\delta}\left(P_{i,*}^2 - P_{i,3}^2\right) + \frac{C_i}{\delta}\left(P_{i,*} - P_{i,3}\right) + \frac{B_j}{\delta}\left(P_{j,*}^2 - P_{j,3}^2\right) + \frac{C_j}{\delta}\left(P_{j,*} - P_{j,3}\right)}$ $\gamma_{i,3}$: Permeat kısmındaki i bileşeninin mol kesri B_i: i bileşeninin B buhar taşınımı parametresi B_j: j bileşeninin B buhar taşınım parametresi C_i: i bileşeninin C buhar taşınımı parametresi C_j: j bileşeninin C buhar taşınımı parametresi $P_{i,*}$: i bileşeninin doymuş buharda kısmi buhar basıncı $P_{j,*}$: j bileşeninin doymuş buharda kısmi buhar basıncı $P_{i,3}$: i bileşeninin permeat kısmındaki kısmi buhar basıncı $P_{j,3}$: j bileşeninin permeat kısmındaki kısmi buhar basıncı	Gözenek-akış teorisi	(Sukitpaneenit, 2010)
10	$J_i = -\frac{D_i}{V_i}\frac{d\phi_i}{dz} + J_j\frac{D_i}{D_{ij}}\frac{\phi_i/V_i}{(\phi_i/V_i) + \left(\phi_j/V_j\right) + (\phi_m/V_m)}$ J_i: Akış D_i: i bileşeninin difüzyon katsayısı D_{ij}: Ortak difüzyon katsayısı V_i: i bileşeninin molar hacmi V_m: Membranın molar hacmi dz: Akış yönü I_i: i bileşeninin hacim kesri I_j: j bileşeninin hacim kesri	Çözünme-difüzyon teorisi (Stefan-Maxwel + Fick yasası)	(Schaetzel P. V., 2001)
11	$J_i = \frac{D_{im}}{V_i z_e}(\phi_{iu} - \phi_{id})$ J_i: Akış D_{im}: Ortak difüzyon katsayısı V_i: i bileşeninin molar hacmi z_e: Membran kalınlığı ϕ_{iu}: Membranın üst yüzeyindeki i bileşeninin kısmi hacim kesridir. ϕ_{id}: Membranın alt yüzeyindeki i bileşeninin kısmi hacim kesridir.	Çözünme-difüzyon teorisi	(Schaetzel P. V., 2004)
12	$\exp\left(\frac{J_v\delta}{D}\right) = \frac{\frac{1}{E_o} - 1}{\frac{1}{E} - 1}$ J_v: Permat hacim akısı δ: Membran katman kalınlığı D: Difüzyon katsayısı E_0: İçsel zenginleştirme faktörü E: Görünür zenginleştirme faktörü	Konsantrasyon polarizasyonu	(Borisov, 2018)

Tablo 4.2 Pervaporasyonda kütle transferi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar (devamı)

13	$$P_i = \int_0^L J_i dx = \rho_i \int_0^{\phi_{i0}} (D_T)_i \frac{\partial \ln \alpha_i}{\partial \ln \phi_i} d\phi_i$$ P_i: i bileşeninin geçirgenliği J_i: i bileşeninin geçirgenlik oranı dx: Difüzyonun yer aldığı mesafe ρ_i: i bileşeninin yoğunluğu $(D_T)_i$: i bileşeninin termodinamik difüzyon katsayısı α_i: i bileşeninin aktivasyon katsayısı ϕ_i: i bileşeninin hacim kesri ϕ_{i0}: Beslemedeki i bileşeninin hacim kesri	Serbest hacim teorisi ve Flory-Huggins termodinamiği	(Yeom, 1992a)
14	$$Ji = \frac{1}{1 + (\overline{Di}, exp)/Q_0 . p_{i0} . \overline{\gamma i})} . \frac{\overline{Di}, exp}{\overline{\gamma i}} . \left(\frac{p_{i1} - p_{i3}}{p_{i0}}\right), \quad i = 1, \ldots, k$$ Ji: i bileşeninin akışı $\overline{Di}$, exp: i bileşeninin taşınım katsayısı Q_0: Membranın gözenekli destekleyici katmanının geçirgenliği p_{i0}: Saf i bileşiğinin buhar basıncı p_{i1}: i bileşiğinin membranın sıvı faz kısmındaki basıncı p_{i3}: i bileşiğinin membranın buhar faz kısmındaki basıncı $\overline{\gamma i}$: i bileşeninin ortalama aktivite katsayısı	Çözünme-difüzyon teorisi	(Haaz, 2018)
15	$$Ji = \frac{1}{1 + (\overline{Di}, exp)/Q_0 . p_{i0} . \overline{\gamma i})} . \frac{\overline{Di}, exp}{\overline{\gamma i}} . \left(\frac{p_{i1} - p_{i3}}{p_{i0}}\right), \quad i = 1, \ldots, k$$ Ji: i bileşeninin akışı $\overline{Di}$, exp: i bileşeninin taşınım katsayısı Q_0: Membranın gözenekli destekleyici katmanının geçirgenliği p_{i0}: Saf i bileşiğinin buhar basıncı p_{i1}: i bileşiğinin membranın sıvı faz kısmındaki basıncı p_{i3}: i bileşiğinin membranın buhar faz kısmındaki basıncı $\overline{\gamma i}$: i bileşeninin ortalama aktivite katsayısı	Çözünme-difüzyon teorisi	(Lovasz, 2007)

Tablo 4.2 Pervaporasyonda kütle transferi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar (devamı)

16	$J_i = \frac{P_i^G}{l} exp\left(\frac{-v_{i(m)}(p_0 - p_i^{sat})}{RT}\right)(p_{i,o}^{vapor} - \eta_{i,l}^G p_l)$ J_i: i bileşeninin akışı P_i^G: Gaz fazında i bileşeninin geçirgenliği l: Membran kalınlığı $v_{i(m)}$: i bileşeninin membran fazındaki molar hacmi p_0: Besleme kısmı basıncı p_i^{sat}: i bileşeninin doymuş basıncı $p_{i,o}^{vapor}$: i bileşeninin kısmi buhar basıncı p_l: Permeat kısmı basıncı $\eta_{i,l}^G$: Permeat kısmında i bileşeninin kimyasal potansiyeli	Çözünme-difüzyon teorisi	(Wijmans J. , 2004)
17	$J_i = \frac{\rho_i}{\delta_t}\int_{\phi_{if}}^{\phi_{ie}} -\frac{D_{im}}{1-w_i} d\phi_i + \frac{KRT}{2J_i^v p_s^2}(p_e^2 - p_d^2)$ J_i: i bileşeninin geçirgenlik oranı ρ_i: i bileşeninin yoğunluğu δ_t: Toplam kalınlık D_{im}: Ortak difüzyon katsayısı w_i: i bileşeninin kütle kesri ϕ_i: i bileşeninin hacim kesri ϕ_{if}: Beslemedeki i bileşeninin hacim kesri ϕ_{ie}: Buharlaşma noktasındaki i bileşeninin hacim kesri p_s: Doyan buhar basıncı p_e: Kelvin basıncı p_d: Altkısım basıncı J_i^v: i bileşeninin buhar taşınımı K: Membran-sıvı sistemindeki sabit R: Gaz sabiti T: Sıcaklık	Serbest hacim teorisi ve Flory-Huggins termodinamiği	(Sumesh, 2006)

Akıların birleşmesi etkilerinin olmadığı durumda, yoğun polimerik bir membran boyunca kütle taşınımı çözünme-difüzyon modeli temelinde şu şekilde tanımlanmaktadır (Wijmans J. B., 1995):

$$\text{Geçirgenlik (P)} = \text{Çözünürlük (S) x Difüzivite (D)} \qquad (4.1)$$

Bir bileşiğin membrana sorpsiyonu termodinamik, difüzyon ise membran boyunca permeasyon hızını belirleyen kinetik parametredir. Bu yaklaşımda, bir bileşenin akısı aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \qquad (4.2)$$

Bu eşitlikte, J_i ve L_i, i bileşeninin sırasıyla akısı ve geçirgenliği, μ_i ise i bileşeninin kimyasal potansiyelidir. Kimyasal potansiyel aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Gonzalez, 2001):

$$d\mu_i = RTdlna_i^m + V_i dP \tag{4.3}$$

a_i ve V_i i bileşeninin sırasıyla aktivitesi ve molar hacmi, P ise basınçtır. Ters osmoz gibi diğer ayırma proseslerinin aksine $V_i dP$ ifadesi ihmal edilebilir. Çünkü pervaporasyon prosesinde besleme ve permeat arasındaki basınç farkı yaklaşık 1 bar'dır (Gonzalez, 2001). Fick kanununun genel formu ile pervaporasyon şöyle tanımlanabilir (Valentinyi, 2013; Yeom, 1992a; Yeom, 1992b):

$$J_i = \frac{1}{A}\frac{dn_i}{dt} = -Di\frac{dC_i}{dl} \tag{4.4}$$

Yukarıdaki eşitlikte J_i, i bileşeninin akısı, D_i, i bileşeninin difüzyon katsayı ve dC_i/dl ise membrandaki konsantrasyon değişimidir. Denklemde ideal olmayan sistemler için difüzyon katsayısının karmaşık konsantrasyon bağımlılığı olduğundan üzerinde çalışılmaya devam eden bir konu durumundadır ve literatürde deneysel model, gözenek-akış modeli, toplam çözücü hacmi modeli ve çözünme-difüzyon modeli olmak üzere farklı çalışmalar mevcuttur. Pervaporasyon prosesi çözünme-difüzyon modeline göre açıklanabilmektedir. (Valentinyi, 2013). Polimerik membranların içinde kütle transferini tanımlamak için serbest hacim teorisi Fujita tarafından geliştirilmiştir (Fujita, 1961).

4.1 Serbest hacim teorisi

Serbest hacim teorisi, bir molekülün sadece uygun bir alan veya serbest hacim olduğunda polimerin içine hareket edebileceğini ileri sürmektedir. Polimer yapısında konsantrasyon ve termal değişimler sonucunda olabilecek düzensiz bir dalgalanma, bu alanlarda yeniden düzenlemeye sebep olur (DiBenedetto, 1963). Modelin temel varsayımı, polimer fazının ve çözücü moleküllerinin hareketliliğinin membran yapısı içindeki uygun serbest hacme bağlı olmasıdır. Serbest hacim polimer yapıdaki mikro boşluklar veya geçici boşluklar olarak tanımlanabilir ve polimerin geçici yoğunluk sapmalarının sonucu olarak görülmektedir. Bu model aslında tek bir çözücü ile temasta olan gözeneksiz camsı polimer membranlar için geliştirilmiştir, fakat sonradan ikili çözücü karışımlar için genişletilmiştir ve çapraz bağlı polimerler gibi yarı-kristalin ve elastomerik polimerler için de modifiye edilmiştir.

4.2 Model çözümlemesi

Membran boyunca bileşenlerin difüzyon katsayısının aşağıda verilen ifadeyle termodinamik difüzyon katsayısıyla ilişkili olduğu belirtilmektedir (Gonzalez, 2001; Rhim, 1989):

$$D_i = D_{T,i}\left(\frac{dlna_i^m}{dlnv_i}\right) \tag{4.5}$$

Termodinamik difüzyon katsayısı $D_{T,i}$ nin konsantrasyon veya aktivite ile değişmesi bileşenin membranın özelliklerini değiştirdiğini gösterir. Bu eşitlikte v_i bileşenin hacim kesri, a_i ise Flory-Huggins yaklaşımından bulunabilecek aktivitedir (Flory, 1971). Serbest hacim modelinin temel varsayımlarından biri camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki difüzyon katsayısının sıcaklık bağlılığıdır ve bu aşağıdaki eşitlik ile Doolittle tarafından tanımlanmıştır (Doolittle A. , 1951; Doolittle, 1952; Fujita, 1961):

$$D_i^T = R.T.A_{di}exp\left[-\frac{B_{di}}{V_f}\right] \tag{4.6}$$

Bu eşitlikte Ad_i difüze olan bileşenlerin şeklini ve boyutunu temsil eder ve Bd_i membrandaki sorpsiyon bölgelerinin boyutunun bir ölçüsüdür. Serbest hacim teorisine göre bir polimerin toplam serbest hacmi (V_f) aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Chen C. H., 2001):

$$V_f = A + BT \tag{4.7}$$

Camsı geçiş sıcaklığının altında polimer zincir segmentlerinin hareketliliği sınırlıdır. Camsı geçiş sıcaklığı üstünde ise hareketlilik artar ve bu durumda değişen spesifik hacim şu şekilde ifade edilir:

$$V_f = V_T - V_0 \tag{4.8}$$

$$v_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{1}{\left[\rho_c \frac{RT_c}{P_c V_c}\right]} \tag{4.9}$$

v_0 ve ρ_0 mutlak sıfırdaki hacim ve yoğunluk, ρ_c kritik yoğunluk, T_c kritik sıcaklık, P_c kritik basınç ve V_c kritik hacimdir (Salt Y. , İki Bileşenli Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, 2002). Bu çalışma kapsamında kullanılan etanol, bütanol, aseton ve su için kritik değerler

ile 0 K'e ekstrapole edilen hacim ve yoğunluk değerleri Tablo 4.3'de verilmektedir (Poling, 2001; Reid, 1987; Doolittle A. , 1951):

Tablo 4.3 Farklı sıvılar için kritik değerler ve hesaplanan v_0 ve ρ_0 parametreleri (Lide, 2004; Gude, 1995; Fabian, 2019; Twain, 2013)

	T_c (K)	P_c (atm)	ρ_c (kg/m³)	V_c (m³/kmol)	ρ_0 (kg/m³)	ν_0 (m³/kg)
Etanol	514	60.57	275	$168*10^{-3}$	$1.14*10^{3}$	$8.77*10^{-4}$
Bütanol	563	43.56	271	$274*10^{-3}$	$1.05*10^{3}$	$9.53*10^{-4}$
Aseton	508.1	46.38	282	$213*10^{-3}$	$1.19*10^{3}$	$8.4*10^{-4}$
Su	647.14	217.71	322	$56*10^{-3}$	$1.402*10^{3}$	$7.13*10^{-4}$

Fraksiyonel hacim şu şekilde tanımlanabilmektedir:

$$v_f = \frac{V_f}{V_T} \tag{4.10}$$

Polidimetilsiloksan için fraksiyonel serbest hacim 0.18 olarak alınabilir (Freeman, 1999). Camsı geçiş sıcaklığının altında fraksiyonel hacim sabittir ve v_{f,T_g}'ye eşittir. Camsı geçiş sıcaklığının üstünde fraksiyonel hacim (4.8) eşitliğinden hesaplanabilir:

$$v_f = v_{f,T_g} + \Delta\alpha\left(T - T_g\right) \tag{4.11}$$

Bu ifadede Δ camsı geçiş sıcaklığı üstünde ve altındaki termal genişleme katsayısıları arasındaki farktır. Polimerik yapı içinde yeterli boşluk veya serbest hacim mevcutsa molekül difüze olabilir ve retentat boyutu arttıkça serbest hacim miktarının da artması gerekmektedir (Jyoti, 2015). V_f hem sıcaklık hem de gerekli olan konsantrasyonun fonksiyonu olarak şöyle yazılabilir:

$$v_f(\varphi, T) = v_f(0, T) + \beta(T)\varphi \tag{4.12}$$

(4.12) denkleminde $v_f(0, T)$ retentatın olmadığı durumda polimerin serbest hacmi, $\beta(T)$ ise retentatın serbest hacme katkıda bulunma derecesini karakterize eden sabittir. φ ise

retentatın hacim kesridir. Sıfır retentat konsatrasyonunda difüzyon katsayısı aşağıdaki ifadeyle tanımlanabilmektedir (Jyoti, 2015; Yeom, 1992a; Yeom, 1992b):

$$D_0 = RTA_d exp\left(\frac{-B}{v_f(0,T)}\right) \tag{4.13}$$

Serbest hacim, moleküller ve atomlar için uygun olan hacim olarak tanımlanabilir. Sıcaklığın camsı geçiş sıcaklığından düşük olduğu durumlarda birçok polimerin serbest hacmi toplam hacmin yaklaşık 0,025'i kadardır ve camsı geçiş sıcaklığı üzerinde doğrusal olarak artar (Walcher, 1994). $v_f(0,T)$, elastomerik polimerler için T_g camsı geçiş sıcaklığı cinsinden şu şekilde tanımlanabilir (Yeom, 1992a; Freeman, 1999):

$$v_f(0,T) = 0.18 - 0.18\frac{(T_g - T)}{2T_g} \tag{4.14}$$

(4.5) denklemindeki kısmi türev şöyle ifade edilebilir (Yeom, 1992a):

$$\frac{dlna_i^m}{dlnV_i} = 1 - \left(1 - \frac{V_i}{V_p}\right)V_i - 2\chi_{ip}V_iV_p \tag{4.15}$$

$v_p = 1 - v_i$, χ_{ip} saf madde ve polimer arasındaki ikili etkileşim parametresi ve V_i ve V_p sırasıyla saf madde ve polimerin molar hacimleridir. Farklı sıcaklıklarda sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilerek polimer ve retentat (i) arasındaki etkileşim (χ_{ip}) belirlenebilir (Salt Y. , İki Bileşenli Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, 2002):

$$\chi_{ip} = -\left[ln(1 - v_{ip}) + v_{ip}\right]/v_{ip}^2 \tag{4.16}$$

Sorpsiyon miktarının büyüklüğü polimer ve retentat arasındaki etkileşime ve polimer yapısına bağlıdır (Salt Y. , İki Bileşenli Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, 2002).

(4.15) ve (4.16) denklemleri birlikte değerlendirilir, $V_i / V_p \cong 0$ olarak kabul edilir ve $t = f(0,T) + \beta_i(T)v_i$ ifadesinden yararlanılırsa (4.15) denklemi, $v_p = 1 - v_i$ alınarak aşağıdaki eşitlik elde edilebilir (Salt Y. , İki Bileşenli Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, 2002):

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln v_i} = a + bt + ct^2 \tag{4.17}$$

a, b ve c sabitlerinin hesaplanabilmei için gerekli olan ifadeler aşağıda verilmiştir (Yeom, 1992b):

$$a = 1 + f(0,T)(2\chi_{ip} + 1)/\beta_i(T) + 2\chi_{ip} f^2(0,T)/\beta_i^2(T) \quad (4.18)$$

$$b = -\left[(2\chi_{ip} + 1)/\beta_i(T)\right] - 4\chi_{ip} f(0,T)/\beta_i^2(T) \quad (4.19)$$

$$c = 2\chi_{ip}/\beta_i^2(T) \quad (4.20)$$

i maddesinin geçirgenliği (P_i), J_i akısı L membran kalınlığı boyunca entegre edilerek bulunabilir (Salt Y. , İki Bileşenli Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, 2002):

$$P_i = \int_0^L J_i dz = \bar{J}_i L \quad (4.21)$$

Burada $\bar{J}_i$ membran kalınlığı boyunca ortalama akıyı vermektedir. (4.4) denkleminde konsantrasyon (C_i), yoğunluk (ρ_i) ve hacim kesri (v_i) cinsinden şöyle yazılır:

$$C_i = \rho_i v_i \quad (4.22)$$

(4.22) denklemi ve (4.4), (4.5) ve (4.21) denklemleri birlikte düzenlenirse,

$$P_i = \rho_i \int_{v_{iL}}^{v_{i0}} (D_T)_i \frac{d\ln a_i}{d\ln v_i} dv_i \quad (4.23)$$

elde edilir. Burada v_{i0} i bileşeninin membranla sıvı karışımı ara yüzeyindeki hacim kesri, v_{iL} ise i'nin membran ile permeat ara yüzeyindeki hacim kesridir. Burada $v_{iL} \cong 0$ alınmaktadır.

(4.6) ile (4.17) denklemleri (4.23) denkleminde kullanılırsa,

$$P_i = \int_0^L J_i dz = \frac{\rho_i RTA_{di}}{\beta_i(T)} \int_{t_1}^{t_2} \exp(-B_i/t)(a + bt + ct^2)dt \quad (4.24)$$

elde edilir. Entegral limitleri t_2 ve t_1 sırasıyla, v_{i0} ve v_{iL} denge sorpsiyon değerlerine karşılık gelmektedir. f(0,T), $\beta_i(T)$ ile serbest hacim parametreleri A_{di} ve B_i bilinirse geçirgenlik P_i, (4.24) denkleminden bulunabilir (Salt Y. , İki Bileşenli Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması, 2002).

5
BUHAR-SIVI DENGE HESAPLAMALARI

Sıvı karışımlarının ayrılması gerekliliği sanayinin birçok uygulama alanında ortaya çıkmaktadır ve ilgili proseslerin tasarımında buhar-sıvı denge hesaplamaları termodinamik özelliklerin ortaya konması ve proses cihazlarının tasarlanmasında önemlidir.

5.1 Buhar-sıvı denge eşitliği

Sıvı ve buhar olmak üzere iki faz içeren bir sistemdeki karışımda her i bileşeni için termodinamik denge koşulu (5.1) eşitliği ile verilmektedir (Poling, 2001):

$$f_i^{buhar} = f_i^{sıvı} \tag{5.1}$$

f_i i bileşeninin fügasitesidir. Düşük sayılabilecek basınçlarda buhar fazı ideal olarak kabul edilirse, buhar-sıvı dengesi (5.2) eşitliği ile ifade edilebilir (Poling, 2001; Kobuchi, 2013):

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^S \tag{5.2}$$

Bu eşitlikte, x_i ve y_i, *i* bileşeninin sırasıyla sıvı ve buhar fazlarındaki mol kesridir. γ_i, aktivite katsayısı, P_i^S ise *i* bileşeninin buhar basıncıdır. Sistemin toplam denge basıncı ise aşağıdaki eşitlikten bulunabilir (Kobuchi, 2013):

$$P = P_1^S x_1 \gamma_1 + P_2^S x_2 \gamma_2 \tag{5.3}$$

Sıvı tarafı ideal olmayan ve Raoult yasasından sapan ikili sistemler için ise buhar-sıvı denge eşitlikleri şu şekilde yazılır (Kobuchi, 2013; Atmaca, 2010):

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^S}{P} \tag{5.4}$$

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^S}{P} \tag{5.5}$$

5.2 Antoine eşitliği

Karışımdaki bileşenlerin buhar basınçları Antoine eşitliğinden hesaplanabilir (Anila, 2016; Salt, 2021):

$$log(\mathrm{P_i^s}/\mathrm{bar}) = \mathrm{A_i} - \frac{\mathrm{B_i}}{\mathrm{T/(K)+C_i-273.15}} \tag{5.6}$$

Yukarıdaki eşitlikte A, B ve C sabitleri, her bir *i* bileşeni için Antoine sabitleridir.

5.3 Aktivite katsayıları

Aktivite katsayılarının hesaplanması için literatürde farklı modeller ortaya konmuştur. Bunlar arasında en sık kullanılanlar Wilson denklemi, UNIFAC modeli, UNIFAC Dortmund modeli ve UNIFAC-FV modelidir.

7.1.3 Wilson denklemi

Buhar-sıvı dengesini hesaplamak için Wilson denklemi en başarılı eşitliklerden biri olarak görülür. İkili bir sistem için genel olarak kullanılan Wilson denklemi şu şekildedir (Kobuchi, 2013):

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right) \tag{5.7}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1+x_2) - x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right) \tag{5.8}$$

Yukarıdaki eşitliklerde γ_1 ve γ_2 sırasıyla 1. ve 2. bileşenlerin aktivite katsayılarıdır (sıvı faz). Wilson parametreleri olan Λ_{12} ve Λ_{21} ise şu şekilde hesaplanır:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} exp\left[-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}\right] \tag{5.9}$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} exp\left[-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT}\right] \tag{5.10}$$

Yukarıdaki eşitliklerde v_1 ve v_2 sırasıyla 1. ve 2. bileşenlerin molar hacimleridir. λ_{12} ve λ_{21} parametreleri iki bileşenin molekülleri arasındaki enerji etkileşimidir. λ_{11} ve λ_{22} ise bileşenlerin kendi molekülleri arasındaki enerji etkileşimidir.

7.1.4 UNIFAC modeli

UNIFAC modeli deneysel veriler olmadığı zaman sistemler için faz dengesini tahmin etmek için Fredenslund ve diğerleri tarafından geliştirilmiştir (Fredenslund A. J., 1975). En iyi yaklaşımlardan biri olan UNIFAC modeli, hem faz dengesi parametrelerinin hem de farklı fizikokimyasal tipli sistemlerin termokimyasal özelliklerinin tahmininde kullanılabilir (Letyanina, 2016).

UNIQUAC modeline benzer olarak UNIFAC modeli de bir sistemdeki her tür için aktivite katsayısını combinatorial ve residual olmak üzere iki kısıma ayırır (Zhong, 1996; Poling, 2001; Lipnizki, 2001):

$$ln\alpha_i = ln\alpha_i^C + ln\alpha_i^R \tag{5.11}$$

Yukarıdaki eşitlikte combinatorial kısım şu şekilde hesaplanır (Parsana, 2015; Poling, 2001):

$$ln\gamma_{i(combinatoral)} = ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + I_i - (\frac{\phi_i}{x_i}\sum_j x_j I_j) \tag{5.12}$$

Yukarıdaki eşitlikte bazı parametreler şöyle hesaplanır:

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1);\text{z=10} \tag{5.13}$$

$$\phi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j x_j} \tag{5.14}$$

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j x_j} \tag{5.15}$$

Yukarıdaki eşitliklerde x_i i bileşeninin mol kesridir. ϕ_i ve θ_i sırasıyla bölüm ve alan kesirleridir. Saf bileşen parametreleri r_i ve q_i sırasıyla moleküler Van der Waals hacimlerini ve moleküler yüzey alanlarını hesaplar. r_i ve q_i parametreleri ise şu şekilde hesaplanır:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \tag{5.16}$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \tag{5.17}$$

Alternatif olarak combinatorial kısmı tahmin etmek için Flory-Huggins kafes teorisi uygulanabilir (Lipnizki, 2001):

$$ln\alpha_i^C = lnI_i + (1 - I_i) \tag{5.18}$$

Residual kısım ise aşağıdaki yaklaşım ile hesaplanabilir (Parsana, 2015; Poling, 2001):

$$ln\gamma_{i(residual)} = \sum_k v_k^{(i)}(ln\tau_k - ln\tau_k^{(i)}) \quad (5.19)$$

Yukarıdaki eşitlikte τ_k grup residual aktivite katsayısıdır. $ln\tau_k^{(i)}$ ise i bileşeni için k grubunun residual aktivite katsayısıdır. Grup residual aktivite katsayısı şöyle hesaplanır:

$$ln\tau_k = Q_k\left[1 - \ln(\sum_m \theta_m \psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}}\right] \quad (5.20)$$

Yukarıdaki eşitlikteki grup alan kesri θ_m şu şekilde hesaplanır:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (5.21)$$

Yukarıdaki eşitlikteki grup mol kesri X_m şu şekilde hesaplanır:

$$X_m = \frac{\sum_j V_m^{(j)} X_j}{\sum_j \sum_n V_n^{(j)} X_j} \quad (5.22)$$

Grup etkileşim yöntemi, yapısal grupların karışımı olarak düşünülen sıvı fazda aktivite katsayılarının hesaplanmasında en başarılı yöntemlerden biridir. Grup etkileşim yöntemi en iyi UNIFAC modelinde ve onun modifikasyonlarında uygulanır (Letyanina, 2016). Grup etkileşim parametresi olan ψ_{mn} ise şu şekilde hesaplanır (Parsana, 2015; Letyanina, 2016; Poling, 2001):

$$\psi_{mn} = exp\left(-\frac{U_{mn}-U_{nn}}{RT}\right) = exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (5.23)$$

Yukarıdaki eşitlikte U_{mn} m ve n grupları arasındaki enerji etkileşiminin ölçümüdür (Parsana, 2015). Grup etkileşim parametreleri olan a_{mn} ve a_{nm} (grup başına iki parametre) deneysel faz denge verilerinden elde edilmelidir. a_{mn} Kelvin cinsindendir ve a_{nm} ye eşit değildir (Oishi, 1978).

(5.16), (5.17) ve (5.23) eşitliklerindeki R_k, Q_k ve a_{mn} parametreleri etanol-su ve aseton-su sistemleri (Poling, 2001) ve bütanol-su sistemi için (Fredenslund A. G., 2012) ilgili kaynaklardan elde edilmiştir.

7.1.5 UNIFAC-FV modeli

UNIFAC modeli serbest hacimin etkisini göz önüne almaz. Normal akışkan sistemlerde serbest hacim etkileri genellikle ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Fakat polimer sistemlerde serbest hacim etkileri ihmal edilemeyecek büyüklüktedir (Zhong, 1996).

Doğruluğu arttırmak için orjinal modele serbest hacim kısmı (UNIFAC-FV) eklenebilir. Polimer-çözücü sistemlere UNIFAC modelini uygulamak için Oishi ve Prausnitz tarafından bu modelin combinatorial ve residual kısmına bir serbest hacim kısmı eklenerek uzatılmıştır (Lipnizki, 2001; Oishi, 1978):

$$ln\alpha_i = ln\alpha_i^C + ln\alpha_i^R + ln\alpha_i^{FV} \tag{5.24}$$

Yukarıdaki eşitlikte $ln\alpha_i^{FV}$ serbest hacim parametresidir (Zhong, 1996).

7.1.6 UNIFAC Dortmund modeli

UNIFAC modelinde (5.12) eşitliğindeki moleküllerin şeklinin ve boyutunun etkisini hesaba katan combinatorial kısım UNIFAC DORTMUND modelinde modifiye edilerek şöyle yazılır (Xue, 2012; Hartanto, 2017; Wang, 2020):

$$ln\gamma_{i(combinatoral)} = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i\left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right)\right) \tag{5.25}$$

Yukarıdaki eşitlikte V_i, F_i ve V_i' şöyle hesaplanır:

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \tag{5.26}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \tag{5.27}$$

$$V_i' = \frac{{r_i}^{3/4}}{\sum_j x_j {r_j}^{3/4}} \tag{5.28}$$

UNIFAC ve UNIFAC DORTMUND arasındaki diğer büyük fark moleküller arasındaki enerji etkileşimini hesaba katan residual kısımdadır. Gerçek faz davranışını daha iyi tanımlamak için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sıcaklığa bağlı grup etkileşim parametreleri UNIFAC DORTMUND a tanımlanır (Xue, 2012; Gmehling J. L., 1998; Wang, 2020):

$$\psi_{nm} = exp\left(-\frac{a_{mn} + b_{mn}.T + c_{mn}.T^2}{T}\right) \tag{5.29}$$

Yukarıdaki eşitlikteki UNIFAC DORTMUND için a_{mn}, b_{mn} ve c_{mn} grup etkileşim parametreleri ve ek olarak R_k ve Q_k parametreleri etanol-su sistemi için ilgili kaynaktan elde edilmiştir (Gmehling J. L., 1993; Gmehling J. L., 1998).

5.4 İkili etkileşim parametresi

Uygun bir model kullanılarak aktivite katsayılarının hesaplanması sonucunda Flory-Huggins teorisi temelinde ortaya konmuş olan aşağıdaki eşitlikten yararlanarak karışımı oluşturan bileşenler arasındaki ikili etkileşim parametreleri hesaplanabilir (Mulder M. F., 1985; Rhim, 1989; Salt, 2021):

$$\chi_{ij} = \frac{1}{x_i v_j}\left[x_i ln(x_i/v_i) + x_j ln\left(x_j/v_j\right) + G^E/RT\right] \quad (5.30)$$

(5.30) eşitliğindeki Gibbs serbest enerjisi (5.31) eşitliği kullanılarak bulunabilir (Salt, 2021):

$$G^E = RT \sum_i x_i ln\gamma_i \quad (5.31)$$

6
DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada kullanılan 5A ve NaY zeolitleri ve nano boyutlu TiO_2 sırasıyla Sigma-Aldrich ve Nanografi A.Ş.'den satın alınmıştır. Tetrahidrofuran Merck'ten, aseton, etanol ve bütanol JT BAker'dan alınmıştır. Polidimetilsiloksan ve çapraz bağlayıcısı Ravago Petrochemicals Inc.'den temin edilmiştir. İnorganik malzemelerin bazı özellikleri Tablo 6.1'de (Bastani, 2013; nanografi, 2021) etanol, bütanol, aseton ve su için bazı fiziksel ve kimyasal özellikler ise Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.1 İnorganik malzemelerin bazı özellikleri (Bastani, 2013; nanografi, 2021)

Malzeme	Yapı	Yapısal boyut	Gözenek boyutu (Å)
Zeolit 5A	LTA	3D	4.3
Zeolit NaY	Fujazit	3D	7.4
	Parçacık boyutu	Yüzey alanı	Yığın yoğunluğu
TiO_2	38 nm	35 $m^2 \cdot g^{-1}$	0.4 $g \cdot cm^{-3}$

6.1 Membranların hazırlanması

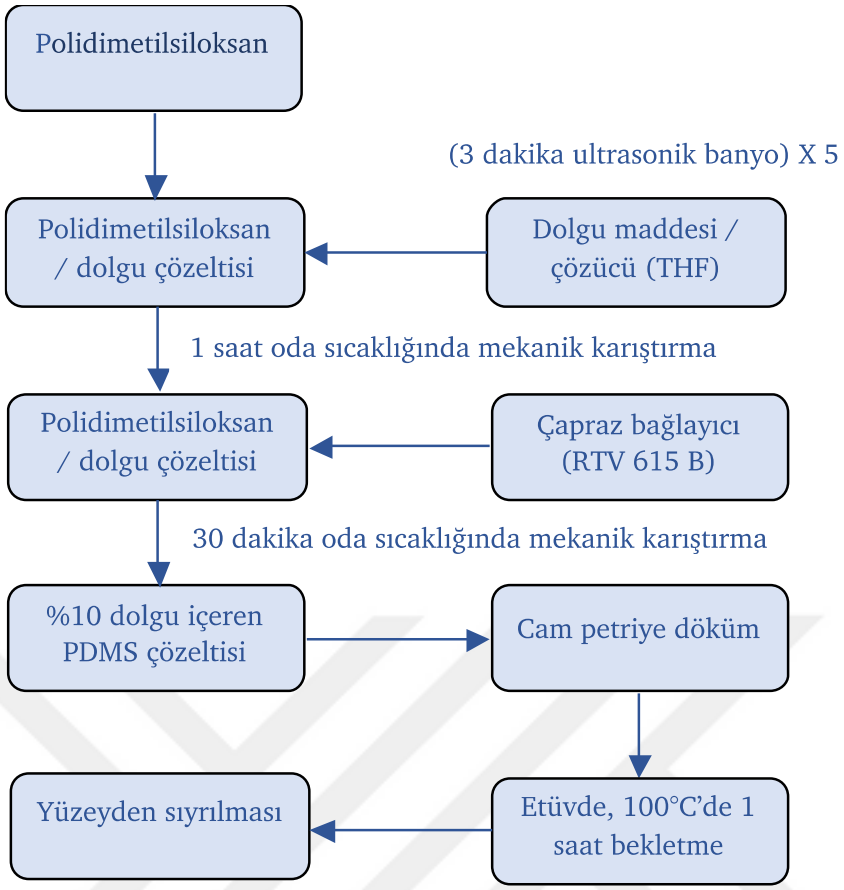
İnorganik malzemeler bir fırında 300 °C'de 4 saat süreyle aktive edilmiştir. İnorganik materyallerin ve çözücünün belli miktardaki bir karışımı ultrasonik bir banyoda tutulmuştur. İnorganik malzeme-çözücü karışımı beş seferde, mekanik olarak karıştırılan PDMS'ye (düşük hız, 1 saat) 3 dakikalık aralıklarla ilave edilmiştir. Hazırlanan polimer filmlere eklenen inorganik malzeme içeriği ağırlıkça %10'dur. Daha sonra çapraz bağlayıcı, çözeltiye ağırlıkça 10:1 oranında (PDMS: çapraz bağlayıcı) ilave edilmiş ve 30 dakika daha karıştırılmıştır. Karıştırıldıktan sonra çözelti, ince filmler oluşturmak üzere petri kaplarına dökülmüş ve 1 saat boyunca 100 °C'de bir fırında ısıl işleme tabi tutulduktan sonra sıyrılarak alınmıştır. Katkı maddesinin ön işleme tabi tutulması ve

çözeltiye eklenmesi dışında, yoğun PDMS filmlerini hazırlamak için benzer adımlar kullanılmıştır. Hazırlanan membranların kalınlıkları 300-400 μm aralığındadır.

Tablo 6.2 Etanol, bütanol, aseton ve su için bazı fiziksel ve kimyasal özellikler

		Etanol		**Bütanol**		**Aseton**		**Su**	
Mol. Ağ. (g/mol)		46.07	(Rozicka, 2014)	74.12	(Rozicka, 2014)	58.08	(Rozicka, 2014)	18.01	(Rozicka, 2014)
Kaynama Noktası (K) 1 atm		351.45	(Comelli, 1997)	390.95	(Rozicka, 2014)	329.25	(Rozicka, 2014)	373.15	(Rozicka, 2014)
T_c (K)		513.92	(Poling, 2001)	563.05	(Poling, 2001)	508.1	(Han, 2005)	647.14	(Poling, 2001)
P_c(bar)		61.48	(Poling, 2001)	44.23	(Poling, 2001)	47.00	(Poling, 2001)	220.64	(Poling, 2001)
V_c (cm³/mol)		168	(Lide, 2004)	274	(Lide, 2004)	213	(Lide, 2004)	56	(Lide, 2004)
ρ (g/cm³)	298 K	0.78517	(Chen, 2005)	0.80586	(Mejia, 2020)	0.78518	(Hung Peng, 2002)	0.99670	(Mejia, 2020)
	303 K	0.7793	(Lide, 2004)	0.8009	(Lide, 2004)	0.7785	(Lide, 2004)	0.99565	(Lide, 2004)
	313 K	0.7680		0.7912		0.7666		0.99222	

Membran hazırlama adımları Şekil 6.1'de, hazırlanan membranlardan birinin görseli ise Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 PDMS membran hazırlanma aşamaları (Keskin, 2021)

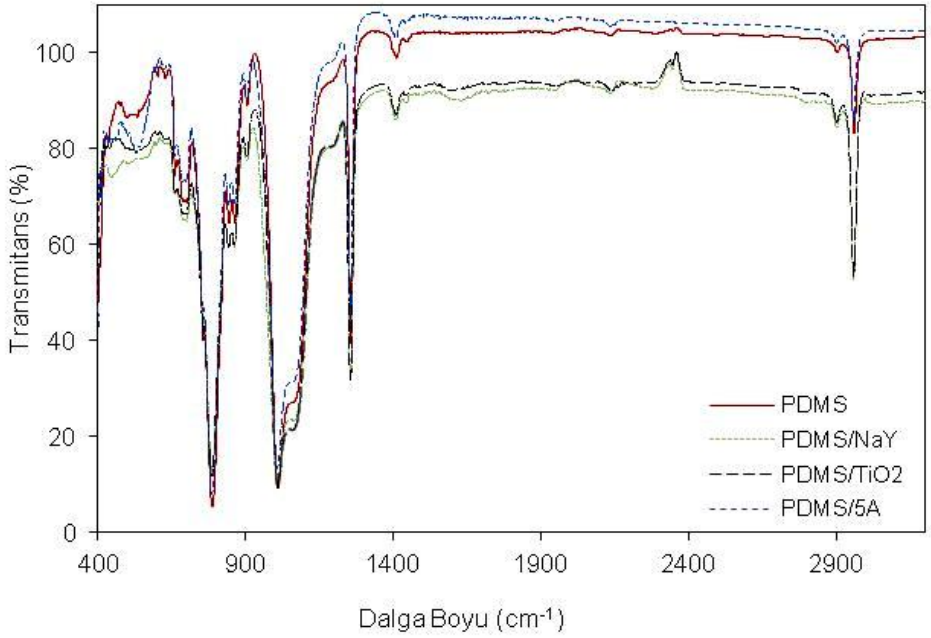


Şekil 6.2 Hazırlanan PDMS membranın kalıp üzerindeki fotoğrafı

6.2 Hazırlanan yoğun ve katkılı PDMS membranların karakterizasyonu

Hazırlanan yoğun PDMS, PDMS/TiO_2, PDMS/NaY ve PDMS/5A membranların karakterizasyonu için FT-IR, DSC ve TGA analizleri yapılmış ve çekme testleri gerçekleştirilerek mekaniksel dayanımları belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde FT-IR, TGA, DSC analizleriyle çekme test sonuçları dikkate alınarak hazırlanan membranlar arasında PDMS/NaY membran seçilmiştir. Pervaporasyon deneyleri PDMS/NaY membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

FTIR analizi. Yoğun PDMS ve farklı katkı maddeli PDMS membranlar için FTIR analizleri Nicolet iS10 FTIR spektrometresi ile yapılmıştır. Smart Diamond ATR aksesuarı ve OMNIC yazılımı kullanılmıştır. Analizler 4000-400 cm^{-1} dalgaboyu aralığında 4 cm^{-1} çözünürlük ile yapılmıştır ve her analizden 32 ölçüm elde edilmiştir (Li B. X., 2008; Almutairi, 2012). FT-IR analiz sonuçları Şekil 6.3' de gösterilmiştir.

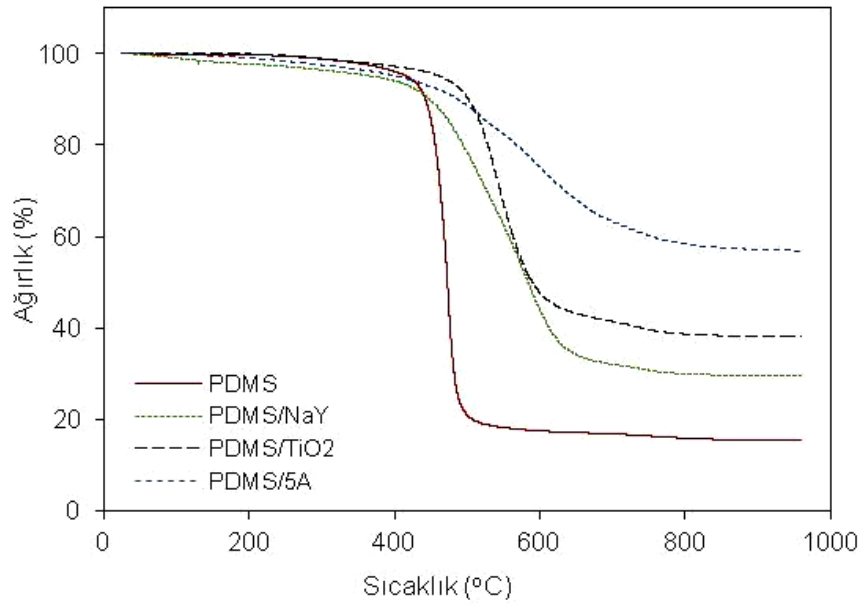


Şekil 6.3 Yoğun ve katkılı PDMS membranların FT-IR analizi

Sonuçlar karşılaştırıldığında piklerin aynı konumlarda çıktığı görülmüştür. Başka bir çalışmada olduğu gibi (Li B. X., 2008) PDMS membrana katılan katkı maddelerinin pikleri ile saf PDMS membranın piklerinin aynı konumlarda olduğu ve katkı maddelerinin yeni bir pik çıkarmadığı belirlenmiştir. Bu piklere bakıldığında 1000-1070 cm^{-1} arasındaki pikin Si-O-Si gerilme bağı, yaklaşık 1250 cm^{-1} deki pikin CH_3-Si-CH_3 bozulma bağı,

yaklaşık 780 cm^{-1} ve 2960 cm^{-1} deki piklerin sırasıyla Si-C ve C-H gerilme bağları ve son olarak yaklaşık 1410 cm^{-1} deki ufak pikin Si-CH_3 bozulma bağı olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar başka bir çalışmadaki sonuçlarla oldukça benzer çıkmıştır (Li B. X., 2008).

TGA analizi. Yoğun PDMS ve farklı katkı maddeli PDMS membranlar için TGA analizleri TA cihazlarından TGA550 spektrometresi ile yapılmıştır. Membranların oksidasyonunu engellemek için hava yerine azot gazı (Li B. X., 2008) kullanılmıştır. Her analizde sıcaklık dakikada 20 °C artarak son sıcaklık olan 1000 °C ye ulaşmıştır. TGA sonuçları Şekil 6.4' de gösterilmiştir.

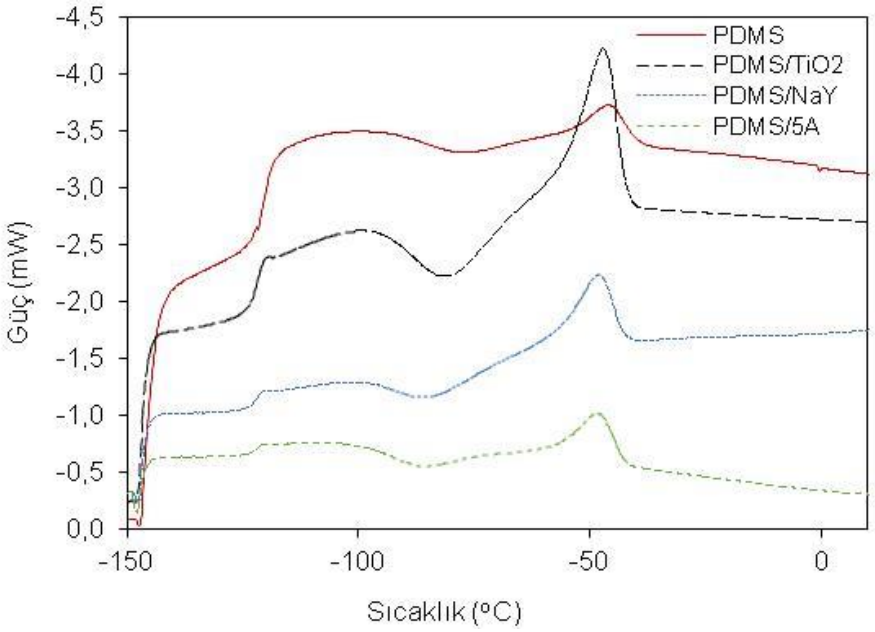


Şekil 6.4 Yoğun ve katkılı PDMS membranların TGA analizi

Katkısız PDMS membranda yanma 440-520 °C arasında görülmüştür. Katkısız PDMS membran ile kıyaslandığında, TiO_2, NaY ve 5A içeren PDMS filmlerinde katkı maddelerinin termal dayanıklılığı arttırdığı ve kalan kütle miktarlarının diğer sonuçlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. NaY içeren PDMS filmlerinde ise termal dayanıklılıkta bir azalma görülmüştür ve kalan kütle miktarları ise diğer sonuçlara göre daha düşüktür. Literatürdeki diğer çalışmalarda olduğu gibi (Li B. X., 2008; Hussain, 2012) katkı maddeleri PDMS matrisine katıldığında termal dayanıklılık ve kalan kütle miktarlarında değişim olduğu gözlenmiştir.

DSC analizi. Saf PDMS ve farklı katkı maddeli PDMS filmleri için DSC analizleri Mettler Toledo DSC 1/700 spektrometresi ile yapılmıştır. DSC cihazı ile ilk olarak 25 °C ve -150 °C

arası, sonrasında -150 °C de 3 dakika bekletilerek ölçüm yapılmıştır. En son olarak -150 °C ve 25 °C arası ölçüm yapılmıştır ve filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) bu ölçümde belirlenmiştir. Hazırlanan PDMS membranların DSC sonuçları Şekil 6.5'te gösterilmiştir. Kompozit PDMS membranların camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 6.3'de gösterilmiştir. PDMS matrisine inorganik malzeme ilavesi ile tüm kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları, yoğun PDMS membrana kıyasla azalmıştır. Camsı geçiş sıcaklığındaki azalma, güçlü polimer-dolgu etkileşimlerinin, polimerin denge konformasyonundaki değişikliklerin (Li C. L., 2015) veya dolgu malzemelerinin aglomerasyonunun sonucu olabilir.



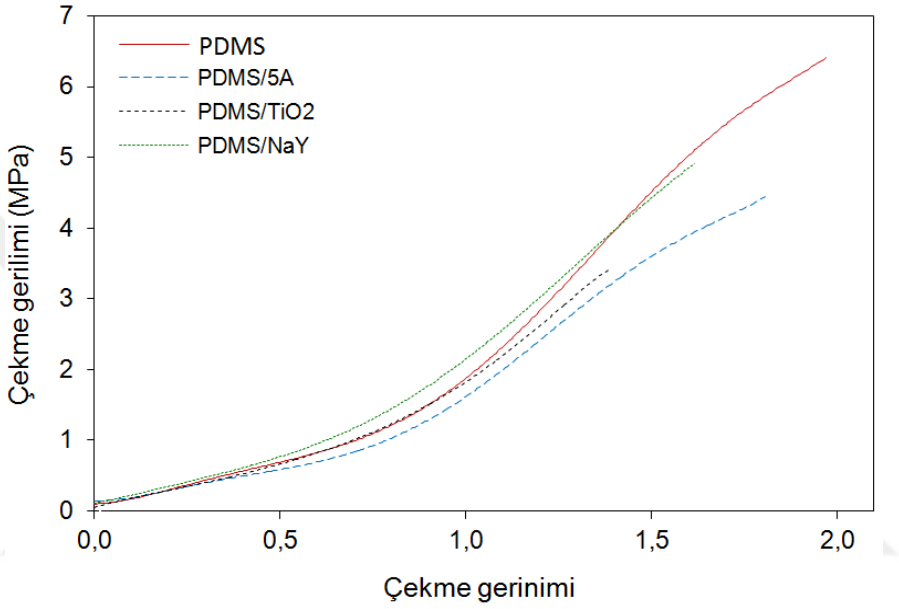
Şekil 6.5 Yoğun ve katkılı PDMS membranların DSC analizi

Tablo 6.3 PDMS membranların camsı geçiş sıcaklıkları

PDMS bazlı membran	T_g (°C)
PDMS	-120.04
PDMS/TiO_2	-122.04
PDMS/5A	-122.28
PDMS/NaY	-122.42

Çekme testleri. Çekme testleri, Instron Üniversal Test Makinesi (Model 3369) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, bir kalıp kesme pres makinesi kullanılarak hazırlanmıştır. Çekme testleri, oda sıcaklığında, 20 mm·dk^{-1} uzama hızında gerçekleştirilmiştir. Her numunenin çekme gerilimi, kopmadaki çekme gerilimi ve Young modülü ölçülmüştür.

Yoğun ve kompozit PDMS membranların çekme gerilimi-gerinim eğrileri, kopmadaki çekme gerilimi ve Young modülü değerleri Şekil 6.6 ve 6.7'de gösterilmiştir.



Şekil 6.6 Yoğun ve katkılı PDMS membranların gerilim-gerinim eğrileri

Kompozit PDMS membranların hem kopmadaki gerilme gerilimi hem de Young modülü değerleri, yoğun PDMS membrandan daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu, hazırlanan kompozit membranların nispeten düşük camsı geçiş sıcaklıklarından kaynaklanabilir. Bununla birlikte, PDMS/NaY kompozit film, yaklaşık %70'lik gerinim değerlerine kadar daha yüksek bir çekme gerilimi değeri göstermiştir. PDMS/5A membranın, en düşük Young modülü değerine sahip olduğu görülmektedir.

6.3 Yoğunluk deneyleri

Tez çalışması kapsamında saf bütanol, saf etanol, saf aseton, saf su, aseton/su, etanol/su ve bütanol/su karışımlarının 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda yoğunlukları belirlenmiştir. Yoğunluk deneyleri için kalibre edilmiş 25 cm^3 lük iki piknometre kullanılmıştır. Piknometrelerin kalibre edilmiş gerçek hacim değerleri 25.1542 ve 25.2364 cm^3 dir.

Piknometrelerin kalibrasyonları test edilmiştir. Boş piknometrelerin tartıda darası alınıp içlerine 30 °C'de 30 dakika bekletilen saf su konulmuştur ve piknometreler tekrar tartılıp saf suyun net ağırlığı bulunmuştur. İki piknometre için de üçer defa bu işlem tekrarlanmıştır ve saf suyun net ağırlığı piknometrenin gerçek hacmine bölünerek yoğunluk değerleri bulunmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.4 Yoğunluk deneyi sonuçları

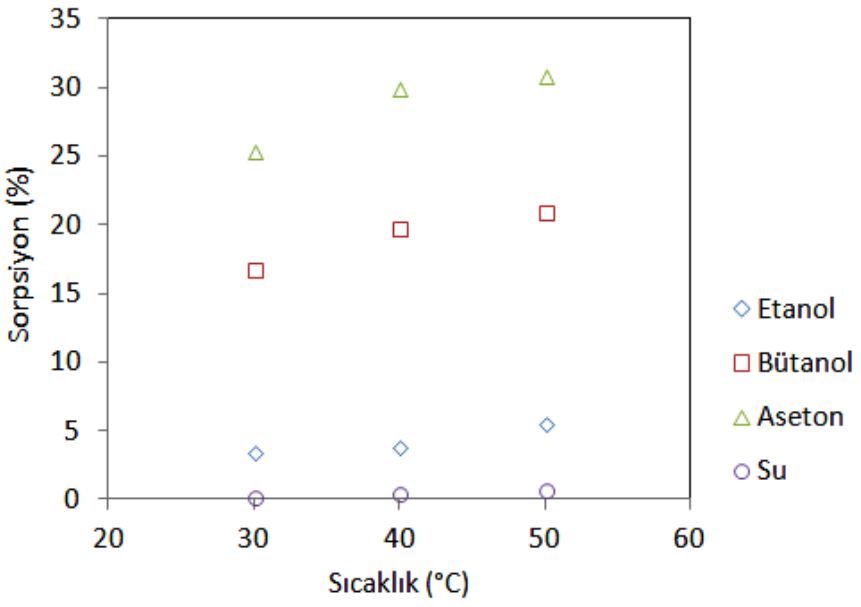
Saf Madde ve Karışım	30°C	40°C	50°C
Saf su	0.99523	0.99313	0.99050
Saf etanol	0.77820	0.77570	0.77146
Saf aseton	0.78126	0.77160	0.76696
Saf bütanol	0.80323	0.79510	0.79140
%10 etanol-%90 su	0.97970	0.97870	0.97290
%20 etanol-%80 su	0.96570	0.96286	0.96260
%40 etanol-%60 su	0.93750	0.9346	0.93503
%60 etanol-%40 su	0.90310	0.89846	0.88653
%80 etanol-%20 su	0.85263	0.84253	0.83796
%90 etanol-%10 su	0.82520	0.81500	0.80760
%10 aseton-%90 su	0.98280	0.98170	0.97800
%20 aseton-%80 su	0.97093	0.96663	0.96206
%40 aseton-%60 su	0.94086	0.94413	0.93280
%60 aseton-%40 su	0.90600	0.89986	0.89370
%80 aseton-%20 su	0.85833	0.85646	0.84296
%90 aseton-%10 su	0.82390	0.81780	0.81600
%1 bütanol-%99 su	0.99333	0.99026	0.98670
%3 bütanol-%97 su	0.98833	0.98736	0.98240
%5 bütanol-%95 su	0.98753	0.98390	0.98063
%7 bütanol-%93 su	0.98550	0.98166	0.97963
%10 bütanol-%90 su	0.98490	0.98070	0.97720
%80 bütanol-%20 su	0.84280	0.83420	0.82990
%90 bütanol-%10 su	0.82070	0.81720	0.80760
%97 bütanol-%3 su	0.80680	0.80120	0.80090

6.4 Sorpsiyon sonuçları

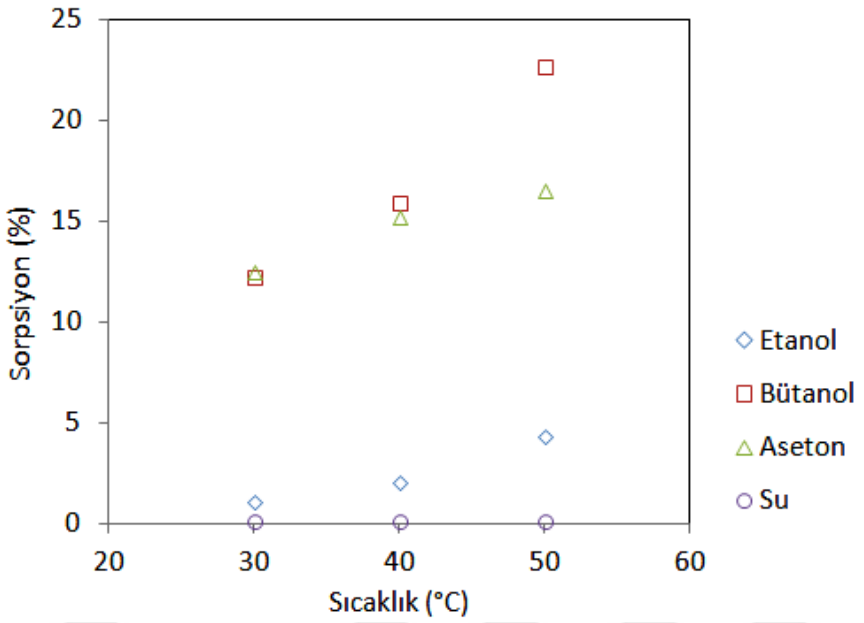
Pervaporasyon deneylerinin gerçekleştirilmesinden önce çözünme-difüzyon modeli kapsamında, hazırlanan PDMS, PDMS/TiO_2, PDMS/NaY ve PDMS/5A membranların saf su, saf etanol, saf aseton ve saf bütanol içindeki denge sorpsiyon davranışını ve dayanımını ortaya koyabilmek için 30 °C, 40 °C ve 50 °C'de sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sorpsiyon deneylerinde yoğun PDMS, PDMS/TiO_2, PDMS/NaY ve PDMS/5A membranların kuru tartımları alındıktan sonra saf su, etanol, aseton ve bütanol içeren kapaklı şişelere konularak 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda tutulan etüvde bekletilmiş ve sorpsiyon dengesine ulaşıncaya kadar her gün tartımları alınmıştır. Sorpsiyon yüzdesi aşağıdaki eşitlikten yararlanarak hesaplanmıştır:

$$\%\, Sorpsiyon = \frac{w_{sd} - w_{kuru}}{w_{kuru}} \cdot 100 \qquad (6.1)$$

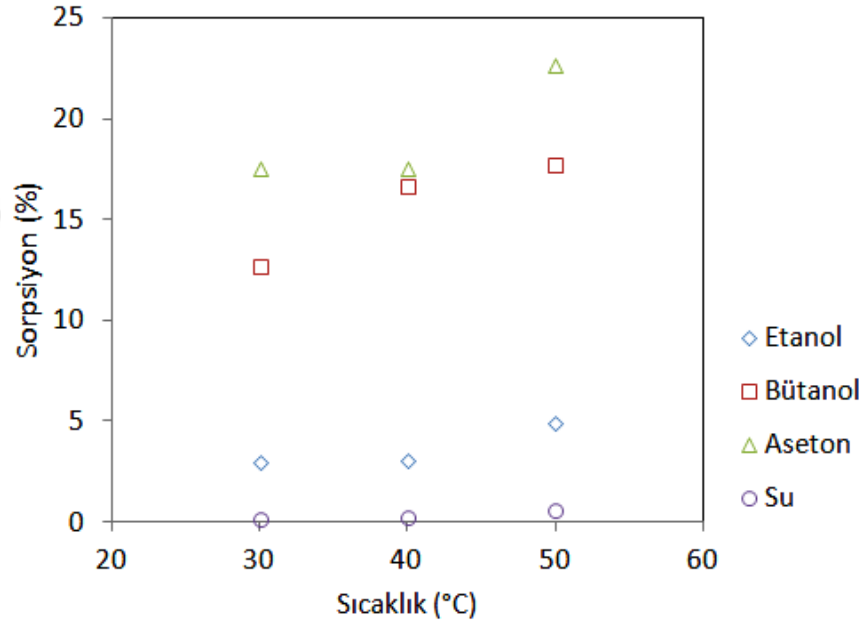
Bu eşitlikte; w_{sd}, sorpsiyon dengesindeki membran ağırlığı; w_{kuru}, kuru membran ağırlığıdır. Yoğun PDMS, PDMS/TiO_2, PDMS/NaY ve PDMS/5A membranlar için farklı sıcaklıklarda saf etanol, bütanol, aseton ve su sorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 6.7-6.9'da, hazırlanan membranların sorpsiyon davranışının karşılaştırması ise Şekil 6.11-6.13'de, gösterilmiştir.



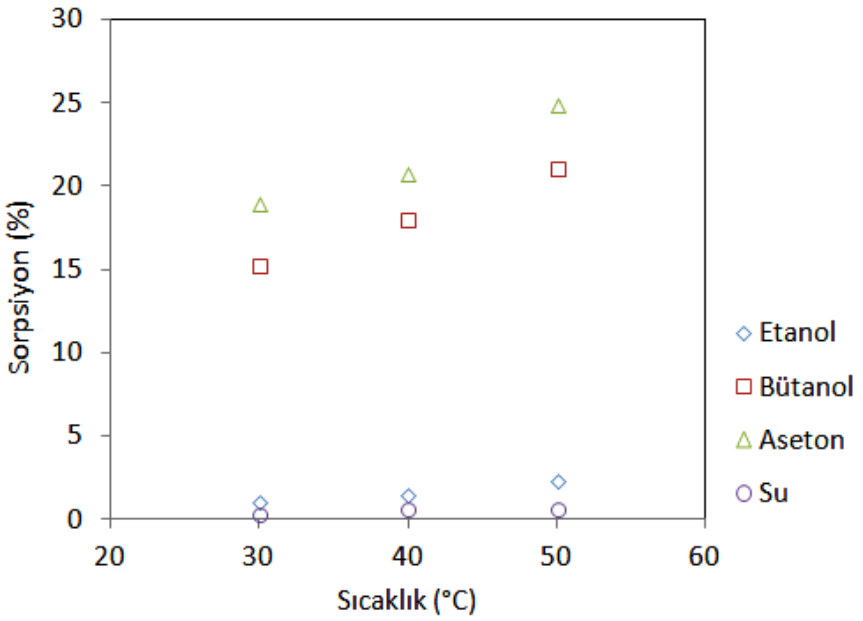
Şekil 6.7 Yoğun PDMS membranın farklı sıcaklıklarda sorpsiyon davranışı



Şekil 6.8 PDMS-NaY membranın farklı sıcaklıklarda sorpsiyon davranışı



Şekil 6.9 PDMS-TiO_2 membranın farklı sıcaklıklarda sorpsiyon davranışı



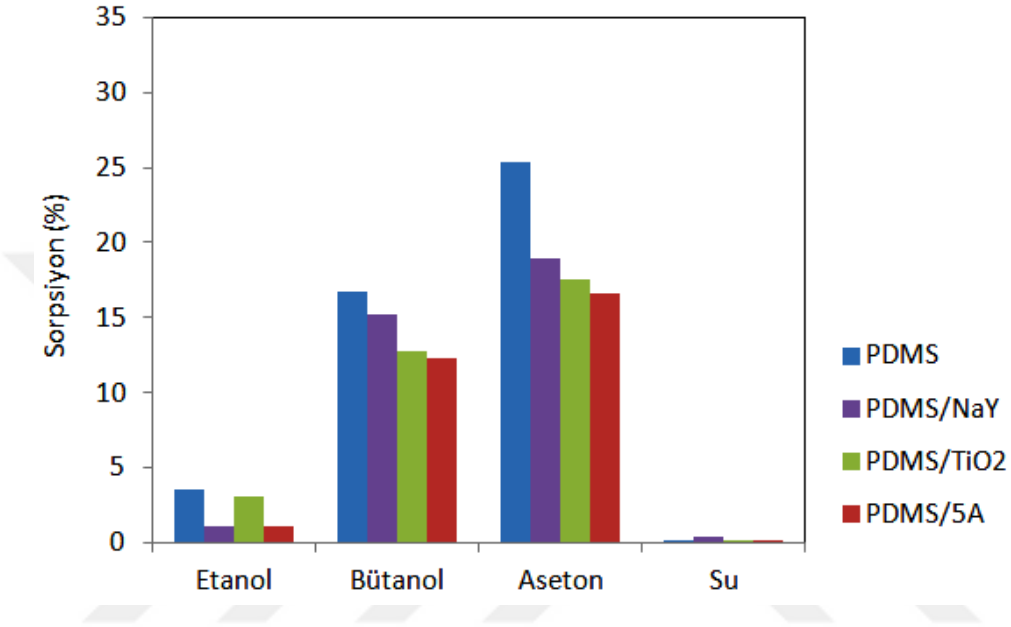
Şekil 6.10 PDMS-5A membranın farklı sıcaklıklarda sorpsiyon davranışı

Farklı sıcaklıklar için PDMS membranların sorpsiyon davranışı incelendiğinde tümü için aseton ve bütanol sorpsiyon değerlerinin belirgin biçimde daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Sorpsiyon değerleri aseton>bütanol>etanol>su şeklinde azalan bir sıralamaya sahiptir. Tablo 6.5'de verilen çözünürlük parametresi değerleri incelendiğinde bu sıralamayla uyumlu olduğu görülebilmektedir.

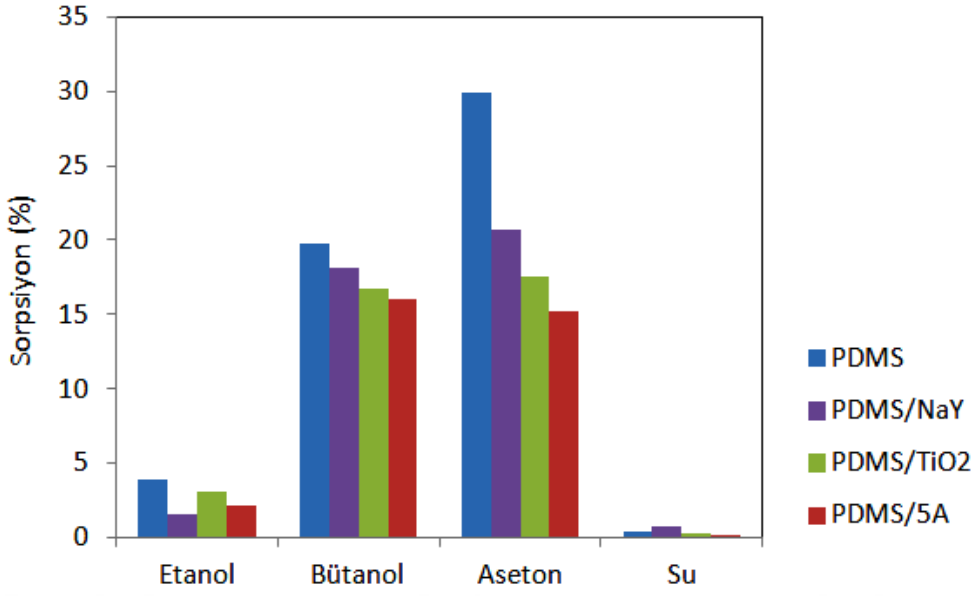
Tablo 6.5 Çözünürlük parametreleri (Nijhius, 1993; Mulder M. S., 1986; Barton, 1975)

	Çözünürlük Parametresi, $cal^{1/2}cm^{-3/2}$			
Bileşen	δ	δ_d	δ_p	δ_h
Etanol	12.7	7.7	4.3	9.5
Bütanol	11.4	7.8	2.8	7.7
Aseton	9.9	7.6	5.1	3.4
Su	23.4	7.6	7.8	20.7
PDMS	8.1	7.8	0.05	2.3

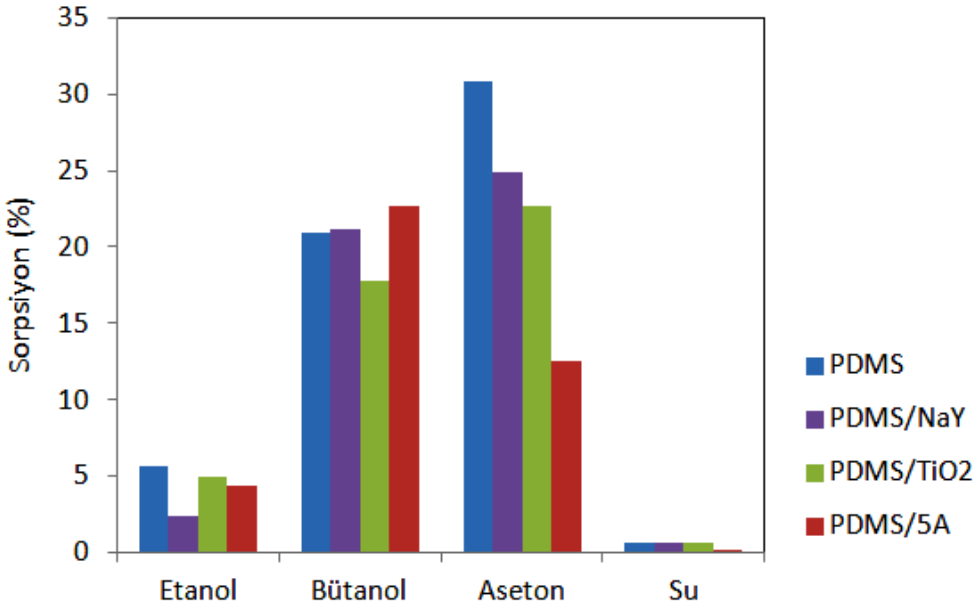
Etanol, bütanol, aseton ve su içinde PDMS, PDMS/NaY, PDMS/TiO_2 ve PDMS/5A membranların ayrı ayrı 30 °C, 40 °C ve 50 °C'deki sorpsiyon değerlerinin karşılaştırmasını gösteren Şekil 6.11-13'te verilen grafikler incelendiğinde; bütün membranların bütanol ve asetona karşı tercihli olduğu açık biçimde görülebilmektedir. Sıcaklığın artışıyla birlikte sorpsiyon değerleri artmasına rağmen, 50 °C sıcaklıkta PDMS/NaY ve PDMS/5A membranların bütanol sorpsiyon değerleri daha yüksektir.



Şekil 6.11 30°C'de saf çözücülerde membranların sorpsiyon davranışının karşılaştırılması



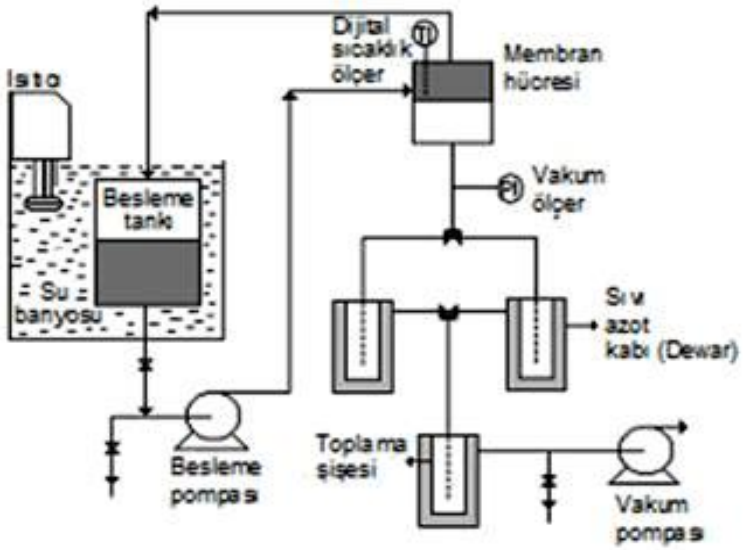
Şekil 6.12 40°C'de saf çözücülerde membranların sorpsiyon davranışının karşılaştırılması



Şekil 6.13 50°C'de saf çözücülerde membranların sorpsiyon davranışının karşılaştırılması

6.5 Pervaporasyon sonuçları

Pervaporasyon yöntemiyle tek bileşen permeasyon deneyleri Şekil 6.14'te şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

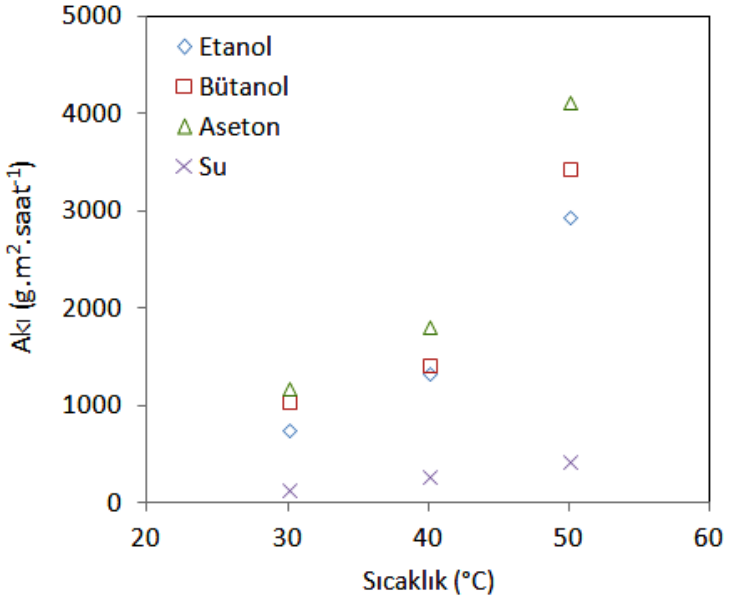


Şekil 6.14 Pervaporasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi (Salt Y., 2002; Salt Y. H., 2005)

Karakterizasyon analizleri ve sorpsiyon sonuçları dikkate alınarak seçilmiş olan PDMS/NaY membran hücreye yerleştirildikten sonra, dijital sirkülatör ile ısıtılan su banyosunda istenen sıcaklığa ulaşmamış olan besleme tankıyla gerekli bağlantılar sağlandıktan sonra besleme pompası (peristaltik) yardımıyla besleme sağlanmıştır. Membran hücresinde gerekli ısıl dengeye ulaştıktan sonra vakum pompası çalıştırılmıştır. Belli zaman aralıklarında (Δt) sıvı azot kabı içinde bulanan sol veya sağ yıkama şişesindeki permeat numunesi tartılarak (m, g) membrandan geçen akı miktarı (J), $2.296*10^{-3}$ m^2'lik membran alanı (A) için hesaplanmıştır. Membran kalınlıkları (l) farklı olduğundan (3.16) eşitliğine göre 100 µm kalınlığa aşağıdaki eşiitlik kullanılarak normalize edilmiştir.

$$J_i = \frac{m}{A.\Delta t} \cdot \frac{l}{100} \tag{6.2}$$

30 °C, 40 °C ve 50 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta PDMS/NaY membranları kullanılarak gerçekleştirilen tek bileşen (saf etanol, saf aseton, saf bütanol ve saf su) pervaporasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 6.15'te gösterilmiştir.



Şekil 6.15 3 farklı sıcaklıkta PDMS/NaY membranın pervaporasyon davranışı

Özellikle 50 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık için elde edilen akılar incelendiğinde, hazılanan membranların suyla karşılaştırıldığında organiklere karşı çok daha fazla seçici olduğu görülebilmektedir. Bütün sıcaklıklar için PDMS/NaY membran aseton>bütanol>etanol olmak üzere azalan sırada tercihli bir ayırma sağlamaktadır. 30 °C ve 40 °C'de organiklerin akı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. 50°C sıcaklıkta ise aseton, bütanol ve etanol akı değerleri arasında önemli bir fark oluşmaktadır. Bu nedenle bu üç bileşenin etkin bir şekilde birbirinden ayrılabilmesi için yüksek sıcaklıkta çalışılması gerektiği düşünülmektedir.

7
MODELLEME ÇALIŞMALARI

7.2 UNIFAC modeli sonuçları

UNIFAC yöntemi, elektrolit olmayan, düşük ve orta basınçlar ve 300-425 K aralığındaki sıcaklıklarda aktivite katsayılarını tahmin etmek için güvenilir ve hızlı bir yöntemdir (Letyanina, 2016; Gmehling J. R., 1982) Bu çalışmada, üçlü sistemlerdeki termodinamik etkileşimleri tanımlamak için sıvı aktivite katsayıları ve fazla Gibbs enerjilerinden ikili etkileşim parametreleri belirlenmiştir. İkili etkileşim parametrelerinin bulunabilmesi için sorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler kullanılmış ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak polimer hacim kesri elde elde edilmiştir (Kurbatov, 2018; Senol, 2021):

$$v_p = \left[\left(\frac{\rho_m}{\rho_s} \right) \times \left(\frac{w_\infty - w_d}{w_d} \right) + 1 \right]^{-1} \tag{7.1}$$

ρ_s çözücünün yoğunluğudur. Karışık matris membranın teorik yoğunluğu (ρ_m) aşağıdaki eşitlik kullanılarak 1.150 g cm^{-3} olarak hesaplanmıştır (Kanehashi, 2015; Senol, 2021):

$$\rho_m = \frac{1}{\frac{1 - w_{filler}}{\rho_{polymer}} + \frac{w_{filler}}{\rho_{filler}}} \tag{7.2}$$

Bu eşitlikte w_{filler} ve ρ_{filler} ağırlık kesri ve dolgu yoğunluğudur. Çözünürlük parametresi teorisi temelinde, polimer matris ile saf çözücü arasındaki benzeşim arttıkça etkileşim parametresinin değeri azalır ve sorpsiyon derecesi artar. Üçlü sistemlerdeki termodinamik etkileşimler, 5. Bölümde verilmiş olan (5.30) eşitliğiyle verilen ikili etkileşim parametreleri değerleri üzerinde açıklanabilir (Rhim, 1989).

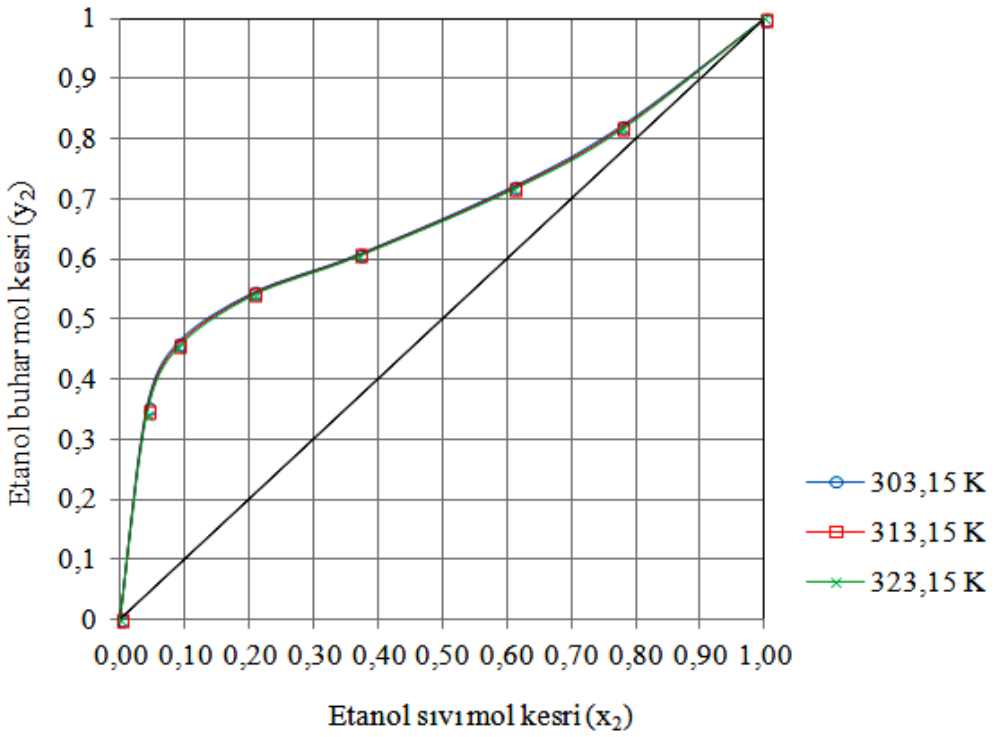
Karışma Gibbs serbest enerjisi (5.31) eşitliğinden izotermal buhar-sıvı dengesi verileri kullanılarak bulunabilir (Letyanina, 2016). Aktivite katsayılarının kestirimi için bu çalışmada UNIFAC modeli kullanılmıştır.

Modelleme çalışmaları kapsamında UNIFAC modeli kullanılarak aktivite katsayılarının ve aşırı Gibbs serbest enerjilerinin kestirimi yapılmış ve ikili etkileşim parametreleri

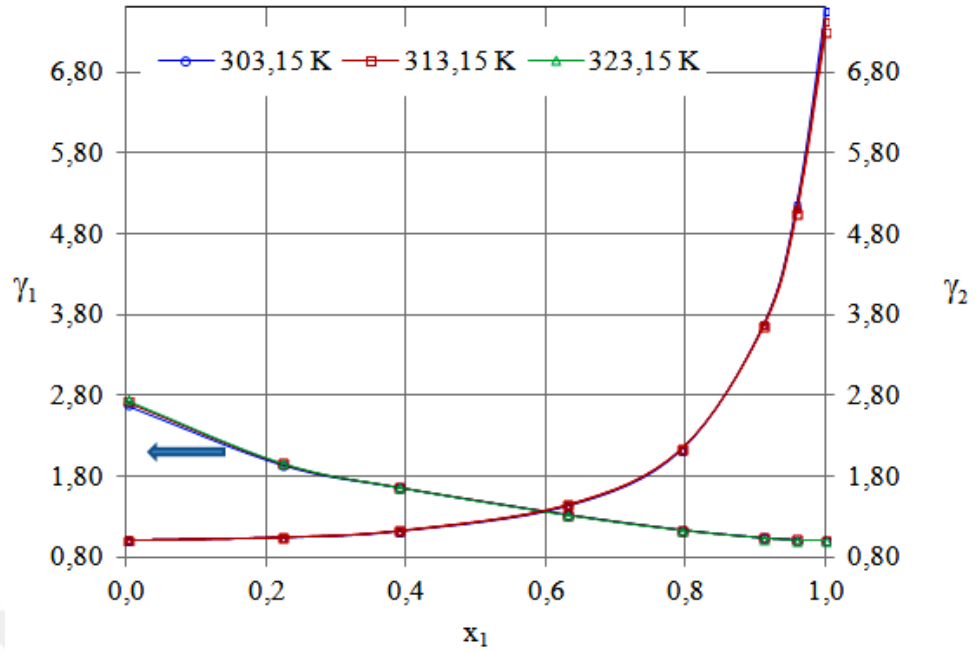
hesaplanmıştır. Etanol-su, bütanol-su ve aseton-su karışımları için yapılan yoğunluk deneylerinden alınan verilerle 3 farklı sıcaklık için UNIFAC modeli çalışılmış ve sonuçlar elde edilmiştir. UNIFAC modelinin çözümleme sistematiği 5. bölümde verilmiştir. Model çözümlemelerinde ihtiyaç duyulan molar hacim değerleri 6. bölümde verilmiş olan ve farklı sıcaklıklarda piknometre ile ölçülerek bulunmuş olan yoğunluk ölçümlerinden hesaplanmıştır. Bu sonuçlardaki verilerle buhar-sıvı mol kesri, aktivasyon katsayıları ve aşırı Gibbs enerji grafikleri oluşturulmuştur.

7.2.1 Etanol-su karışımı için UNIFAC sonuçları

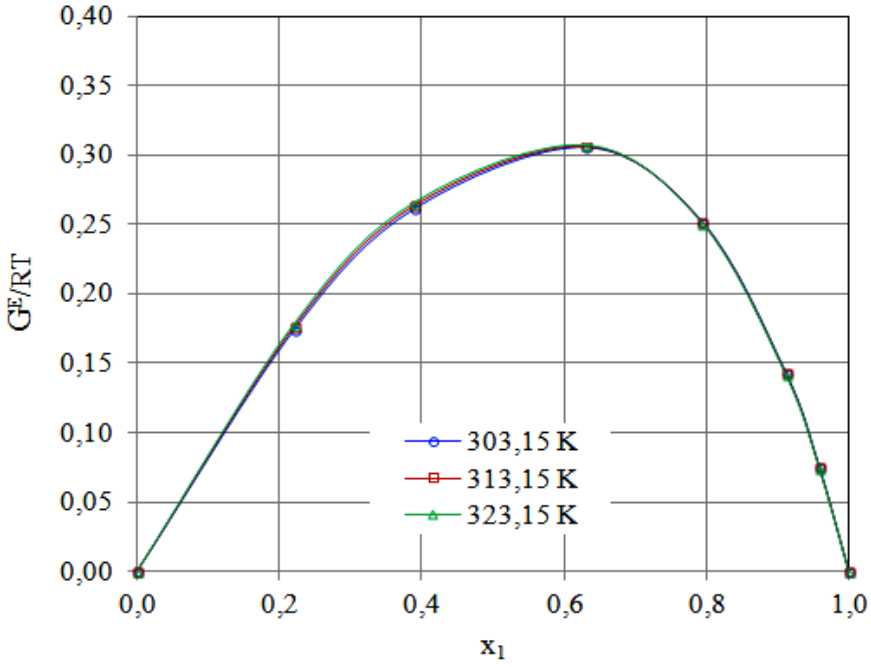
Etanol-su sistemi için UNIFAC modeli saf etanol ve su bileşenlerine ilave olarak ağırlıkça %10, 20, 40, 60, 80 ve 90 konsantrasyonlarda ve 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda buhar-sıvı denge eğrisi, mol kesriyle aktivite katsayılarının değişimi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi sırasıyla Şekil 7.1-7.3'te verilmiştir. İlgili grafikler incelendiğinde sıcaklıkla belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir. Ayrıca, pozitif aşırı Gibbs enerjilerine sahip bu sistemin Raoult yasasından pozitif sapma gösterdiği görülmektedir (Senol, 2021).



Şekil 7.1 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC buhar–sıvı denge eğrisi



Şekil 7.2 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aktivite katsayıları grafiği

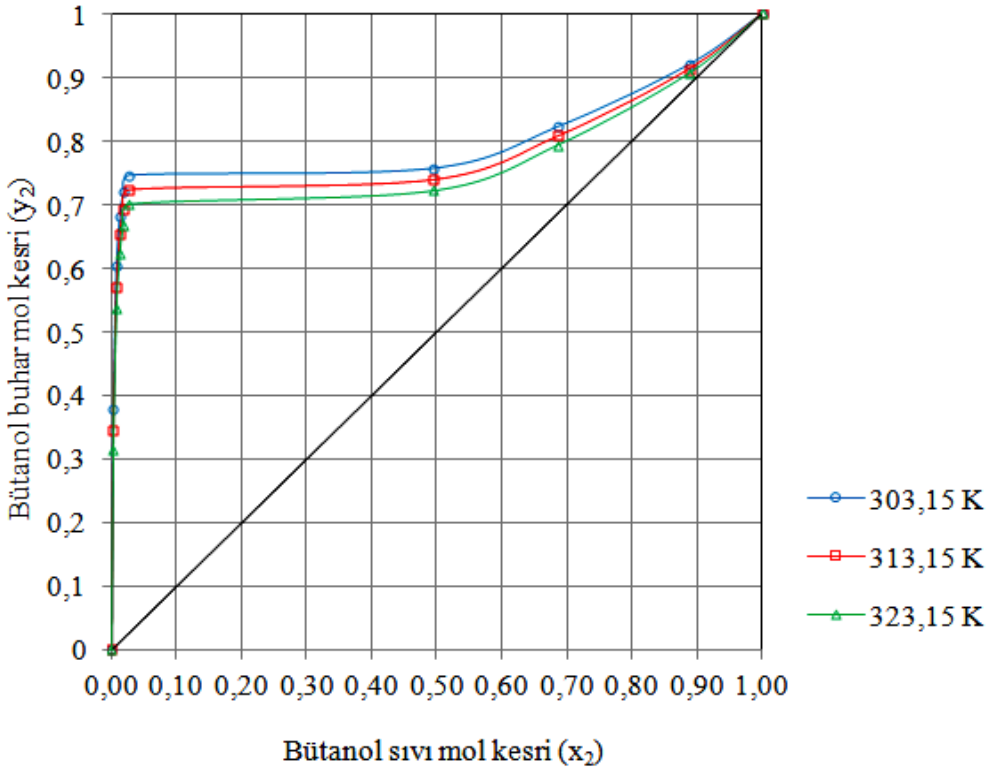


Şekil 7.3 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aşırı Gibbs enerjisi grafiği

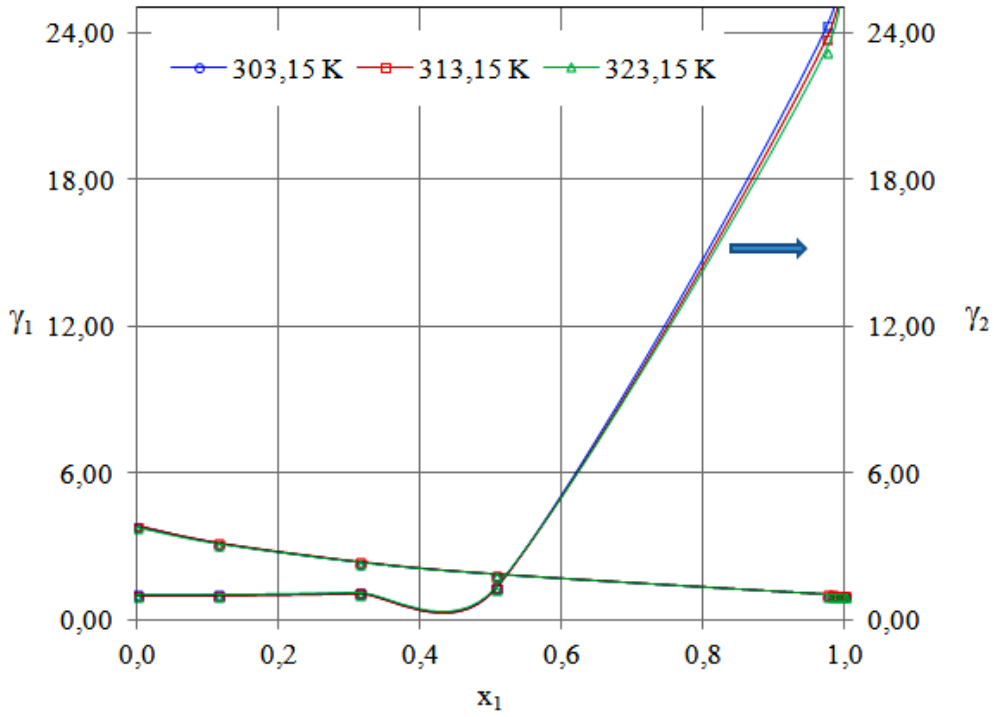
7.2.2 Bütanol-su karışımı için UNIFAC sonuçları

Bütanol-su sistemi için UNIFAC modeli saf bütanol ve su bileşenlerine ilave olarak ağırlıkça %3, 10, 20 ve 90 su içeriği ve ayrıca %1, 3, 5 ve 7 bütanol konsantrasyonlarında ve 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır.

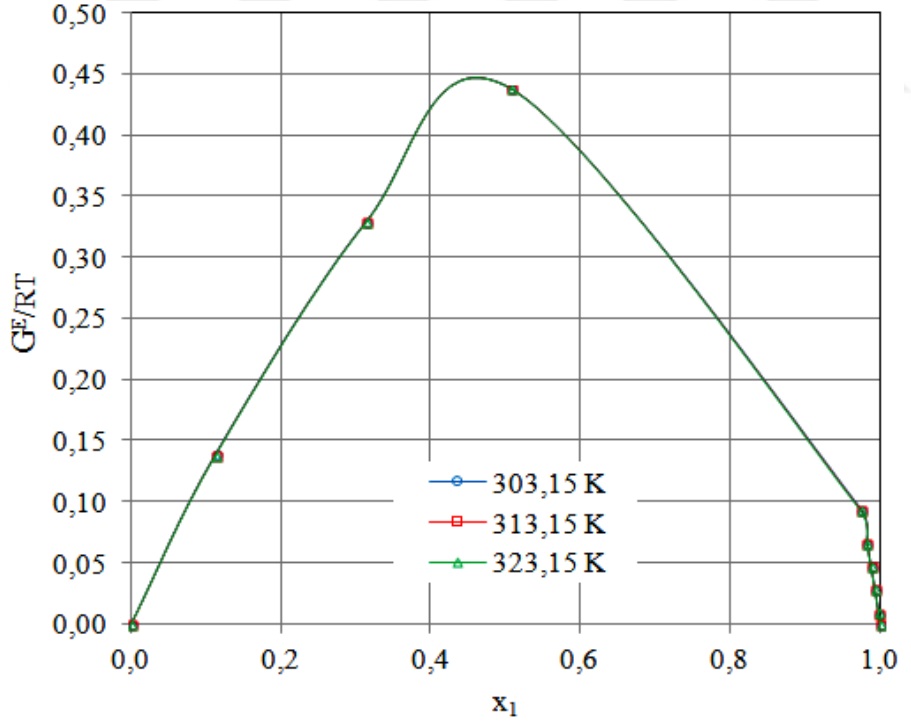
Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda buhar-sıvı denge eğrisi, mol kesriyle aktivite katsayılarının değişimi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi sırasıyla Şekil 7.4-7.6'da verilmiştir. İlgili grafikler incelendiğinde etanol-su sistemiyle karşılaştırıldığında buhar-sıvı denge eğrisinde sıcaklıkla fark edilebilir bir değişim olduğu görülmektedir. Ayrıca, pozitif aşırı Gibbs enerjilerine sahip bu sistemin Raoult yasasından pozitif sapma gösterdiği görülmektedir.



Şekil 7.4 Bütanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC buhar–sıvı denge eğrisi



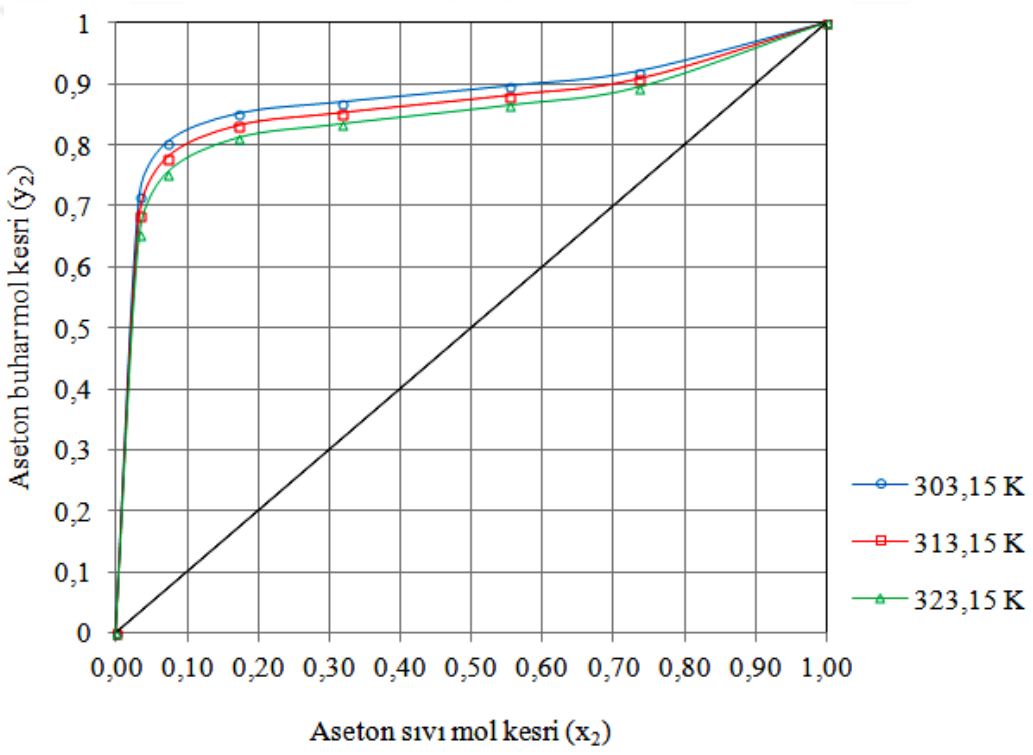
Şekil 7.5 Bütanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aktivite katsayıları grafiği



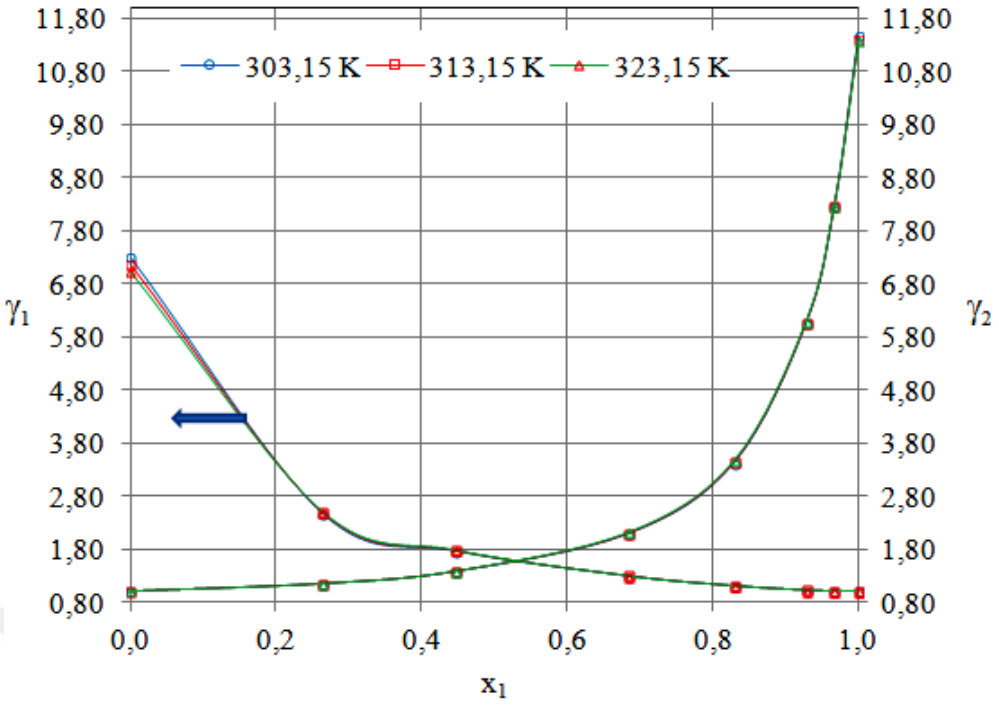
Şekil 7.6 Bütanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aşırı Gibbs enerji grafiği

7.2.3 Aseton-su karışımı için UNIFAC sonuçları

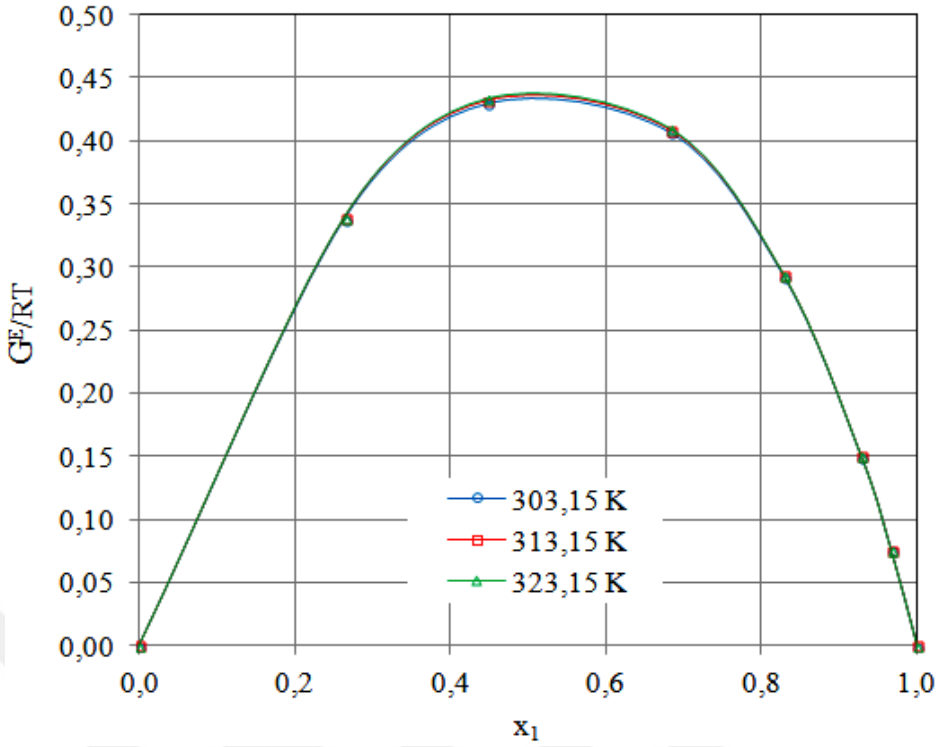
Aseton-su sistemi için UNIFAC modeli saf aseton ve su bileşenlerine ilave olarak ağırlıkça %10, 20, 40, 60, 80 ve 90 konsantrasyonlarda ve 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda buhar-sıvı denge eğrisi, mol kesriyle aktivite katsayılarının değişimi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi sırasıyla Şekil 7.7-7.9'da verilmiştir. İlgili grafikler incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte bütanol-su sisteminde olduğu gibi buhar-sıvı denge eğrisinde gözlenebilir bir değişim olduğu görülmektedir. Ayrıca, pozitif aşırı Gibbs enerjilerine sahip bu sistemin Raoult yasasından pozitif sapma gösterdiği görülmektedir.



Şekil 7.7 Aseton-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC buhar–sıvı denge eğrisi



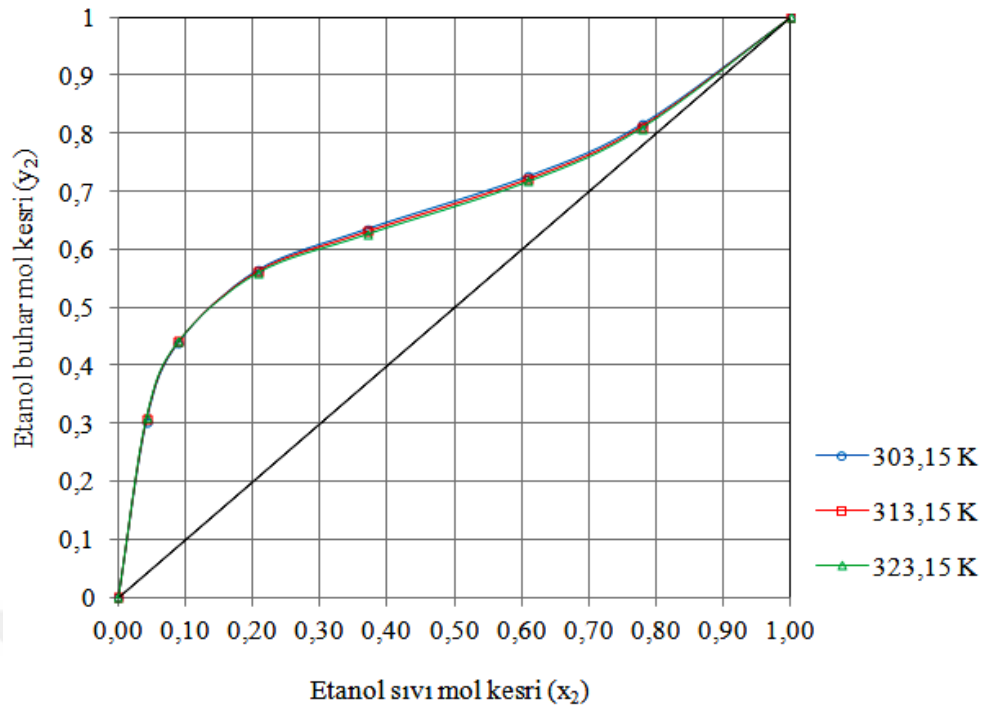
Şekil 7.8 Aseton-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aktivite katsayıları grafiği



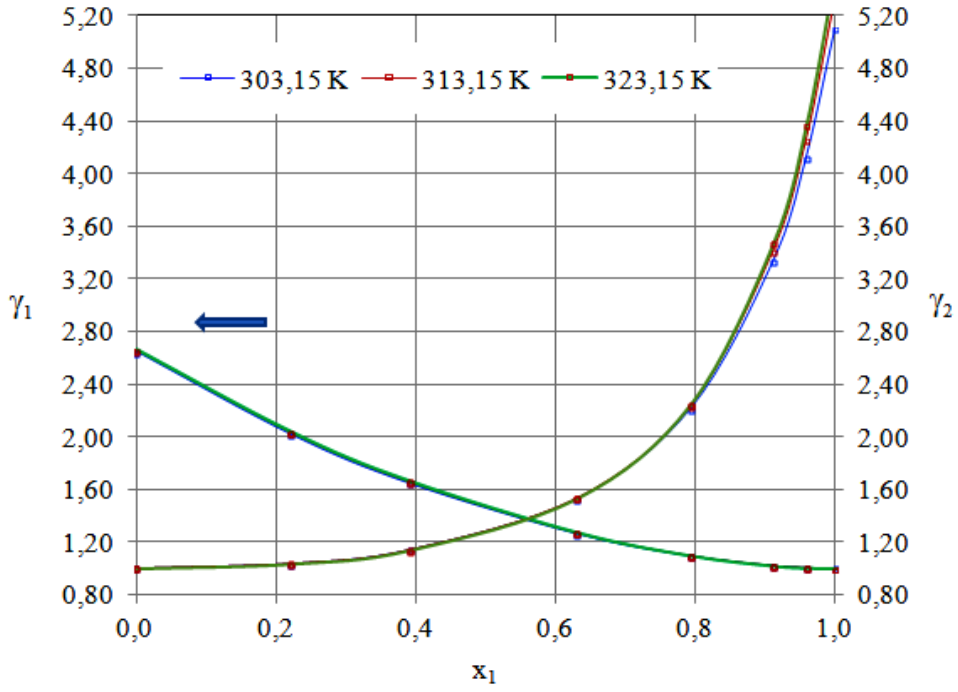
Şekil 7.9 Aseton-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC aşırı Gibbs enerjisi değişimi

7.3 UNIFAC Dortmund sonuçları

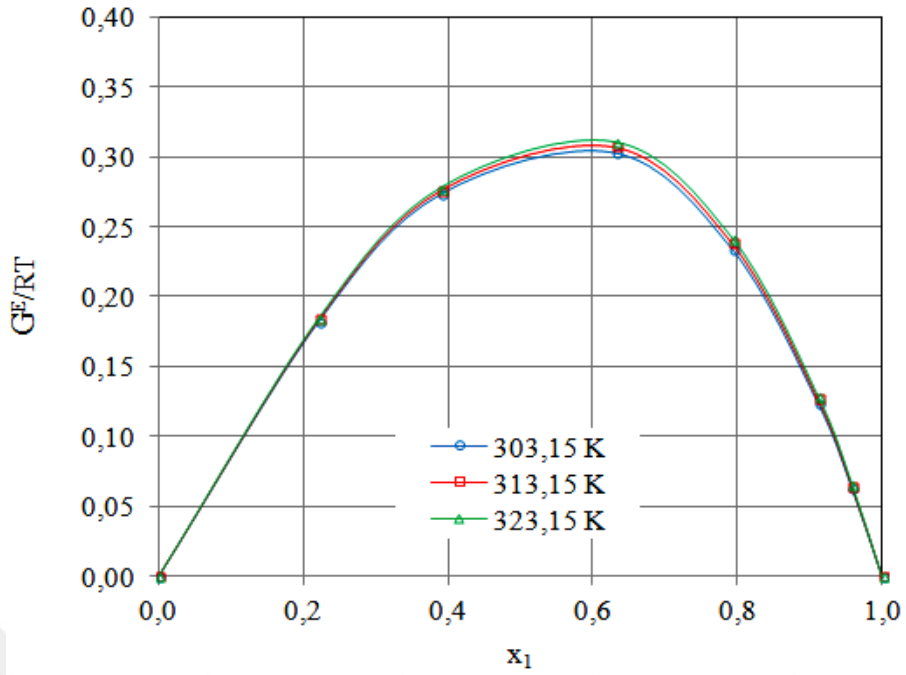
Etanol-su sistemi için UNIFAC Dortmund modeli saf etanol ve su bileşenlerine ilave olarak ağırlıkça %10, 20, 40, 60, 80 ve 90 konsantrasyonlarda ve 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda buhar-sıvı denge eğrisi, mol kesriyle aktivite katsayılarının değişimi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi sırasıyla Şekil 7.10-7.12'te verilmiştir. İlgili grafikler incelendiğinde sıcaklıkla belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir. Ayrıca, pozitif aşırı Gibbs enerjilerine sahip bu sistemin Raoult yasasından pozitif sapma gösterdiği görülmektedir.



Şekil 7.10 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC Dortmund buhar-sıvı denge eğrisi



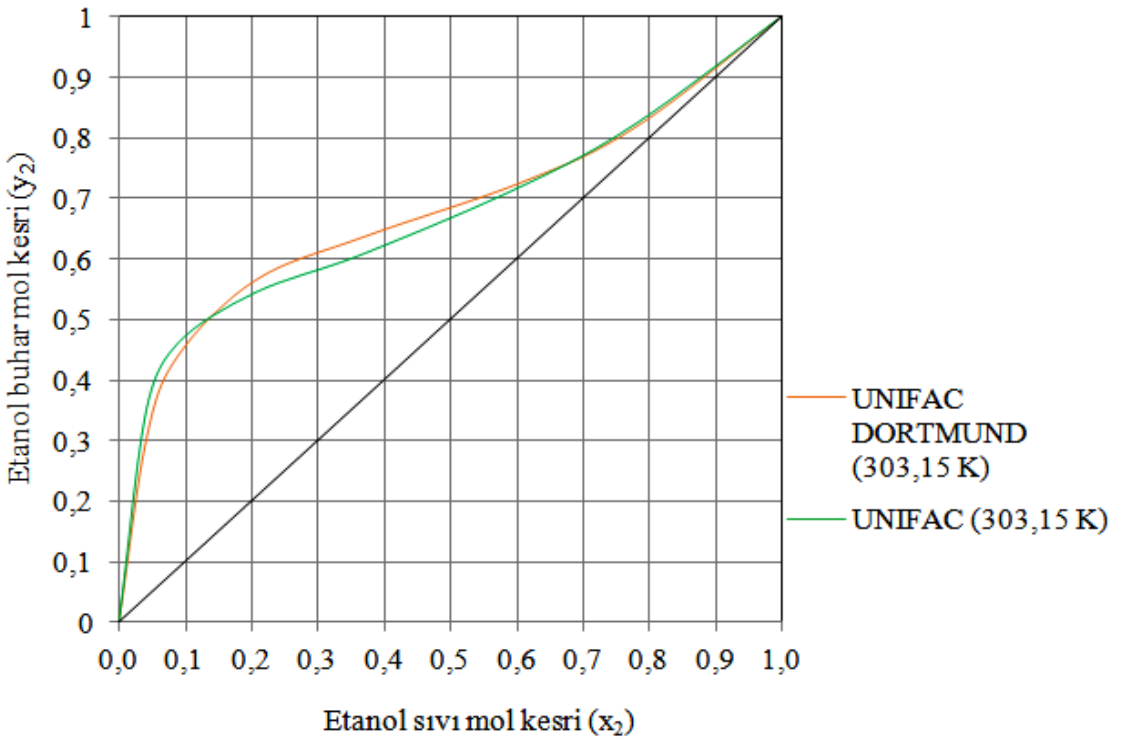
Şekil 7.11 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC Dortmund aktivite katsayıları grafiği



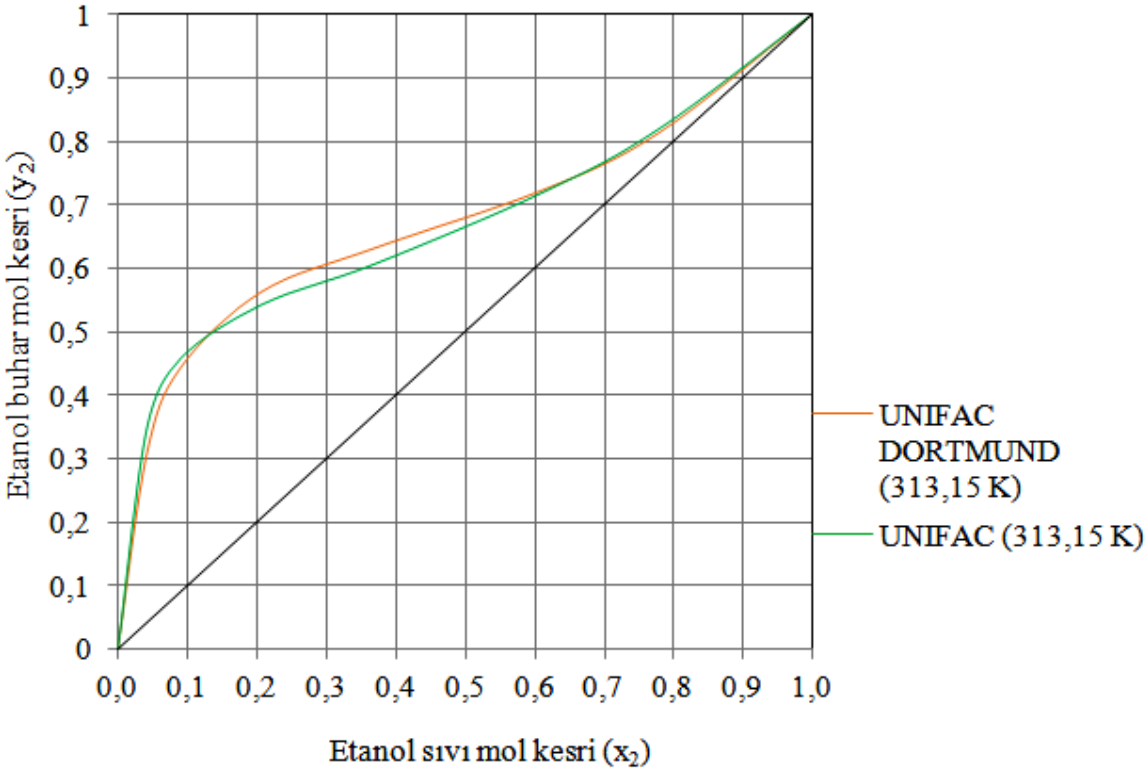
Şekil 7.12 Etanol-su sistemi için farklı sıcaklıklarda UNIFAC Dortmund aşırı Gibbs enerji grafiği

7.4 Etanol-su karışımı için UNIFAC ve UNIFAC Dortmund sonuçlarının karşılaştırılması

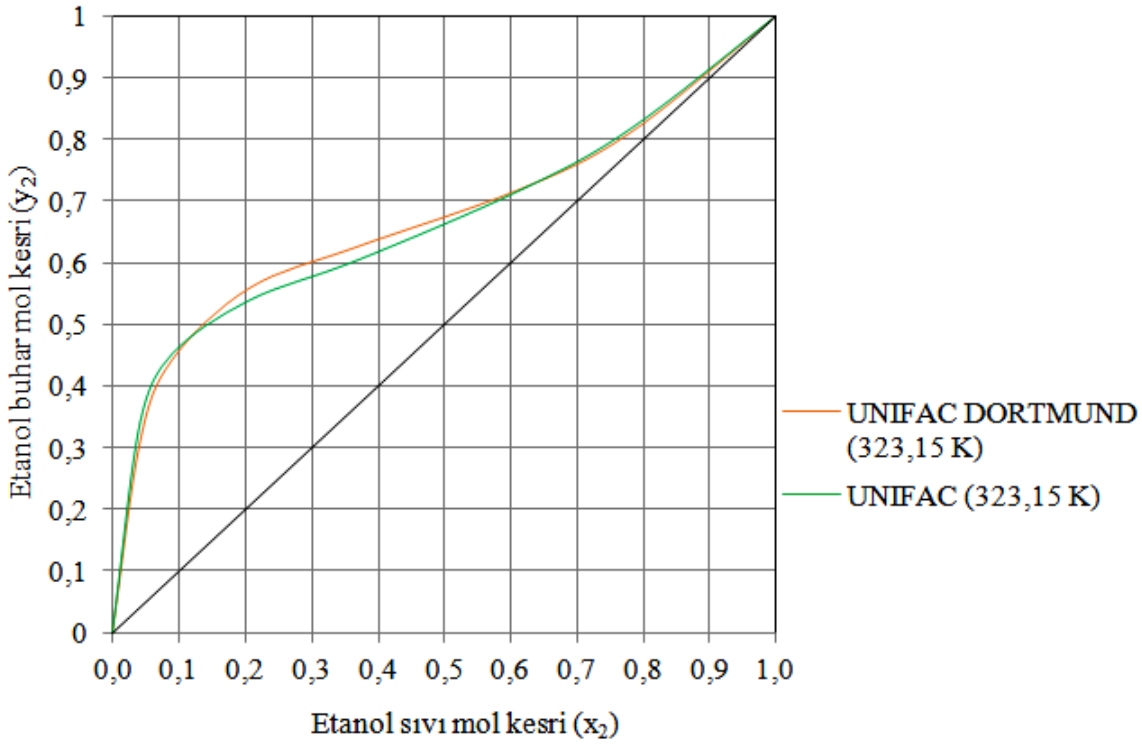
Etanol-su karışımı için sonuçlardan elde edilen UNIFAC ve UNIFAC Dortmund buhar-sıvı denge eğrisi, aktivite katsayılarının değişimi ve aşırı Gibbs serbest enerji değişimleri Şekil 7.12-7.14'te verilmiştir. İlgili grafikler incelendiğinde 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda çalışılan ikili sistemler için iki model arasında önemli bir fark olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.13 30 °C için UNIFAC ve UNIFAC Dortmund karşılaştırılması



Şekil 7.14 40 °C için UNIFAC ve UNIFAC Dortmund karşılaştırılması



Şekil 7.15 50 °C için UNIFAC ve UNIFAC Dortmund karşılaştırılması

UNIFAC modeliyle kestirimi yapılan aktivite katsayıları kullanılarak 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda ikili etkileşim parametreleri hesaplanmıştır. Etanol/su, aseton/su ve bütanol/su sistemleri için hesaplanan Gibbs enerjileri (G^E) ve iki etkileşim parametreleri (χ_{12}) Tablo 7.1-7.3'te verilmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte aseton-su sistemi hariç diğer iki sistemde belirgin bir değişim olmamasına rağmen konsantrasyon artışıyla birlikte ikili etkileşim parametrelerinde önemli değişimler olmaktadır. Aseton-su sistemi için sıcaklığın artışıyla birlikte ikili etkileşim parametresi değerinde bir azalma meydana gelmektedir.

Tablo 7.1 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için etanol-su karışının Gibbs enerjisi ve ikili etkileşim parametresi değerleri

Sıcaklık	x_1	G^E (cal/mol)	χ_{12}
30°C	0.000	0.00	-
	0.390	157.44	1.099
	0.630	184.09	1.312
	0.793	152.16	1.540
	0.911	86.81	1.777
	1.000	0.00	-
40°C	0.000	0.00	-
	0.390	164.26	1.110
	0.630	190.77	1.316
	0.793	156.91	1.538
	0.911	89.18	1.767
	1.000	0.00	-
50°C	0.000	0.00	-
	0.390	170.89	1.119
	0.630	197.28	1.319
	0.793	161.55	1.534
	0.911	91.48	1.757
	1.000	0.00	-

Tablo 7.2 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için aseton-su karışının Gibbs enerjisi ve ikili etkileşim parametresi değerleri

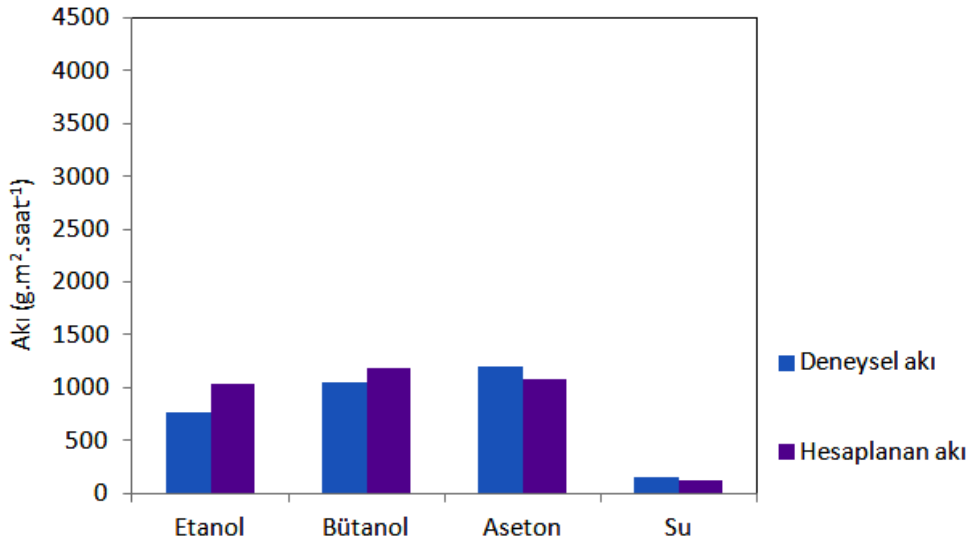
Sıcaklık	x_1	G^E (cal/mol)	χ_{12}
30°C	0.000	0.00	-
	0.446	394.57	2.651
	0.683	360.82	2.764
	0.829	247.94	2.899
	0.928	121.91	3.031
	1.000	0.00	-
40°C	0.000	0.00	-
	0.446	400.91	2.607
	0.683	367.78	2.728
	0.829	253.12	2.866
	0.928	124.58	2.999
	1.000	0.00	-
50°C	0.000	0.00	-
	0.446	407.03	2.565
	0.683	374.54	2.692
	0.829	258.19	2.832
	0.928	127.20	2.967
	1.000	0.00	-

Tablo 7.3 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için bütanol-su karışının Gibbs enerjisi ve ikili etkileşim parametresi değerleri

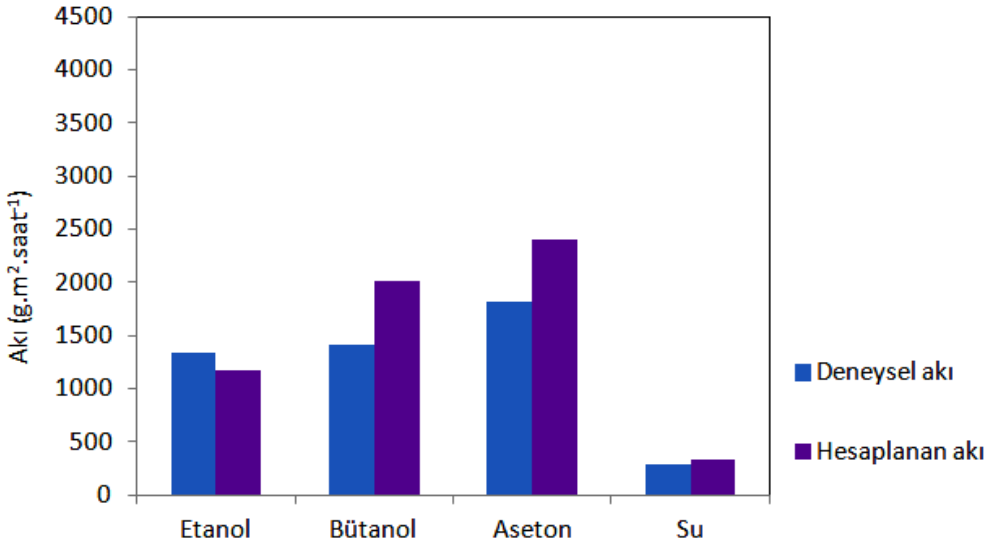
Sıcaklık	x_1	G^E (cal/mol)	χ_{12}
30°C	0.000	0.00	-
	0.113	84.08	1.394
	0.314	198.53	1.531
	0.507	264.09	1.754
	0.973	57.13	3.705
	1.000	0.00	-
40°C	0.000	0.00	-
	0.113	86.57	1.389
	0.314	204.87	1.529
	0.507	272.72	1.754
	0.974	58.40	3.667
	1.000	0.00	-
50°C	0.00	0.000	-
	88.97	0.113	1.383
	211.03	0.314	1.526
	281.14	0.507	1.752
	59.65	0.974	3.629
	1.000	0.00	-

7.5 Deneysel ve hesaplanan akı sonuçlarının karşılaştırılması

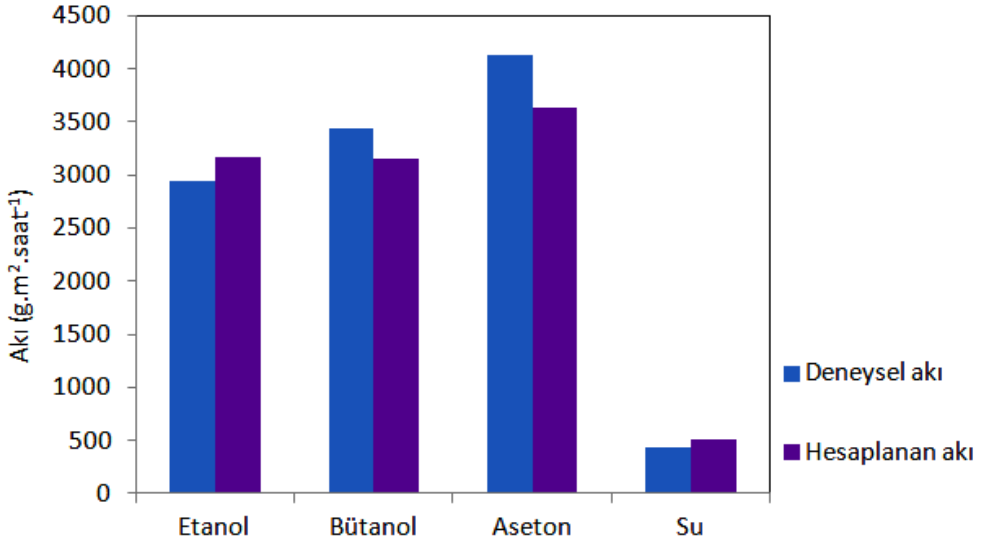
Etanol, bütanol, aseton ve su için PDMS-NaY membranı kullanılarak saf madde pervaporasyon deneyleri yapılmış ve deneysel akı verileri elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler ve sorpsiyon verileri ile serbest hacim teorisi kapsamında çözünme-difüzyon modeli tüm sıcaklık aralığında ortalama serbest hacim parametreleri kullanılarak Mathcad programı ile çalıştırılmış ve hesaplanan akı verileri elde edilmiştir. 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkları için deneysel akı ve hesaplanan akı sonuçları Şekil 7.16-7.18'de gösterilmiştir.



Şekil 7.16 30 °C için deneysel ve hesaplanan akı karşılaştırılması



Şekil 7.17 40 °C için deneysel ve hesaplanan akı karşılaştırılması



Şekil 7.18 50 °C için deneysel ve hesaplanan akı karşılaştırılması

Deneysel olarak elde edilen ve modelden kestirimi yapılan akı değerleri karşılaştırıldığında PDMS/NaY membran için sonuçlar arasında bazı farklılıklar olduğu görülmektedir. Bununla bereber, Flory-Huggins termodinamiği temelinde serbest hacim teorisi model yaklaşımının, zincir hareketliliğinin oldukça fazla olduğu elastomerik membran için deneysel ve hesaplanan akı sonuçlarının genel olarak uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

8
SONUÇ VE ÖNERİLER

Sanayinin birçok dalında ve uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılan polimerlerden biri elastomerik yapıda olan polidimetilsiloksandır. Oda sıcaklığının altında bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğundan zincir hareketliliğinin fazla olması, membran ayırma işlemlerinde yüksek geçirgenlik ancak düşük seçicilik vermektedir. PDMS'in yapısal özelliklerini geliştirebilmek amacıyla zeolit NaY, zeolit 5A ve nanoboyutlu TiO_2 ile dolgulama yapılarak karışık matris PDMS membranlar hazırlanmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda PDMS/NaY membran en uygun membran tipi olarak belirlenmiştir.

Pervaporasyon prosesi çözünme-difüzyon modeline dayandığından, termodinamik bir olay olan sorpsiyon basamağının ortaya konması amacıyla farklı sıcaklıklarda sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Piknometre kullanılarak sabit sıcaklıkta saf etanol, bütanol, aseton, su ve sulu ikili karışımlar için yoğunluk ölçümleri yapılarak hesaplamalar için gerekli deneysel veriler elde edilmiştir.

Termodinamik özelliklerin belirlenmesi ve ikili etkileşim parametrelerinin hesaplanabilmesi için UNIFAC modeli kullanılmış ve bazı ikili sistemler için UNIFAC-Dortmund modeli ile karşılaştırılması yapılmıştır. Buhar-sıvı dengesi hesaplamaları tamamlandıktan sonra seçilen PDMS/NaY membran için 3 farklı sıcaklıkta pervaporasyon yöntemiyle tek bileşen permeasyon deneyleri yapılarak membran performansı ortaya konmuştur. Son olarak, çözünme-difüzyon temelinde serbest hacim teorisi yaklaşımıyla tek bileşen geçişi için modelleme çalışması yapılmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Yapılan deneysel ve modelleme çalışmaları neticesinde, farklı membran tiplerinin karşılaştırılması, farklı sıcaklıklar için buhar-sıvı denge hesaplamaları, pervaporasyon deneysel çalışmaları ve taşınım modelleme çalışmalarıyla literatürdeki veri eksikliği tamamlanarak, gelecek çalışmalara yönelik önemli bir temel teşkil edilmiştir. Bu çalışmaların temelinde membran performansının ikili karışımlar için de ayrıntılı olarak denenmesinin uygun olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

Afyon, M. O. (2008). *Dehidrojenasyon Reaksiyonunun Yürütüldüğü Membran Reaktör Uygulamaları,* Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği A.B.D., Ankara.

Al-ghezawi, N. (1996). *Modifiye Edilmiş Poli (Vinil Alkol) Membranlar Kullanılarak Pervaporasyon Yöntemi İle Asetik Asit-Su Karışımlarının Ayrılması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği A.B.D., Ankara.

Almutairi, Z. R. (2012). Evaluation of polydimethylsiloxane (PDMS) surface modification approaches for microfluidic applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 415, 406-412.

Anila, P. R. (2016). Activity coefficients and excess Gibbs energy functions of acetophenone with 1,2-dichloroethane and 1,1,2,2-tetrachloroethane binary mixtures by using NRTL, UNIQUAC, UNIFAC and VAN LAAR models at a local atmospheric pressure of 95.3 kPa. *Karbala International Journal of Modern Science*, 2(3), 211-218.

Arçevik, E. (2010). *Dehidrasyona Yönelik Zeolit Dolgulu Membranların Saf Çözücülerdeki Sorpsiyon Davranışın ve Pervaporasyon Performansının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Ashraf, M. S. (2017). One-dimensional modeling of pervaporation systems using a semi-empirical flux model. *Separation and Purification Technology*, 174, 502-512.

Atmaca, S. (2010). *Azeotropik Özelliğe Sahip Bazı Karışımların Faz Denge Verileri*, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.

Baker, R. (2012). *Membrane Technology and Applications*, 3rd Edition, 592 p.,Wiley.

Barton, A. (1975). Solubility parameters. *Chemical Reviews*, 75(6), 731-753.

Bastani, D. E. (2013). Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 375-393.

Borisov, I. K. (2018). Influence of feed flow rate, temperature and feed concentration on concentration polarization effects during separation of water-methyl acetate solutions with high permeable hydrophobic pervaporation PDMS membrane. *Journal of Membrane Science*, 564, 1-9.

Bruggen, B. L. (2015). Pervaporation. *Progress in Filtration and Separation*, 101-154.

Cardew, P. L. (2007). *Membrane Processes - A Technology Guide*, 334 p., Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Chapman, P. O. (2008). Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation- A Review. *Journal of Membrane Science*, 318, 5-37.

Chen, C. H. (2001). A new model on the diffusion of small molecule penetrants in dense polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 187, 109-118.

Chen, H. T. (2005). Densities, Viscosities, and Refractive Indices for Binary and Ternary Mixtures of Acetone, Ethanol, and 2,2,4-Trimethylpentane. *Journal of Chemical&Engineering Data*, 50, 1262-1269.

Cheremisinoff, N. (2001). *Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies*, 576 p., Butterworth-Heinemann, USA.

Comelli, F. F. (1997). Isothermal Vapor-Liquid Equilibria Measurements, Excess Molar Enthalpies, and Excess Molar Volumes of Dimethyl Carbonate +Methanol, + Ethanol, and + Propan-1-ol at 313.15 K. *Journal of Chemical&Engineering Data*, 42, 705-709.

Cunha, V. P. (2002). Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling. *Journal of Membrane Science*, 206, 277-290.

Das, P. R. (2011). Systematic choice of crosslinker and filler for pervaporation membrane: A case study with dehydration of isopropyl alcohol–water mixtures by polyvinyl alcohol membranes*. Separation and Purification Technology*, 81, 159-173.

DiBenedetto, A. (1963). Molecular properties of amorphous high polymers. II. An interpretation of gaseous diffusion through polymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers,* 1(11), 3477-3487.

Doolittle. (1952). Studies in Newtonian Flow. III. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Molecular Weight and Free Space (in Homologous Series). *Journal of Applied Physics,* 23, 236.

Doolittle, A. (1951). Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space. *Journal Applied Physics*, 22, 1471-1475.

Ezugbe, E. R. (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, 10(5), 89.

Fabian, B. H. (2019). Vapour-liquid equilibrium of acetone-CO2 mixtures of different compositions at the vicinity of the critical point. *Journal of CO2 Utilization*, 34, 465-471.

Feng, X. H. (1997). Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 36(4), 1048-1066.

Flory, P. (1971). *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY.

Freeman, B. P. (1999). Polymeric Materials for Gas Separations, in Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation, ACS Symposium Series, *American Chemical Society*, Chapter 1, 1-27, Washington, DC.

Fredenslund, A. G. (1977). *Vapor-Liquid Equilibria Using Unifac: A Group-Contribution Method,* 392 p., Elsevier.

Fredenslund, A. J. (1975). Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AlChE Journal*, 21(6), 1086-1099.

Freeman, B. P. (1999). *Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation*. Chemistry and Materials Science, ACS Symposium Series 733.

Fujita, H. (1961). Diffusion in Polymer-Diluent Systems. *Fortschr Hochpolym Forsch*, 3, 1-47.

Gmehling, J. L. (1993). A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 32(1), 178-193.

Gmehling, J. L. (1998). A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 37(12), 4876-4882.

Gmehling, J. R. (1982). Vapor-liquid equilibriums by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *2. Industrial&Engineering Chemistry Process Design and Development,* 21(1), 118-127.

Gonzalez, B. U. (2001). Mathematical Modeling of the Pervaporative Separation of Methanol–Methylterbutyl Ether Mixtures. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 40, 1720-1731.

Gude, M. T. (1995). Vapor—Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 4. Aliphatic Alkanols. *Journal of Chemical&Engineering Data*, 40, 1025-1036.

Haaz, E. T. (2018). Methanol dehydration with pervaporation: Experiments and modelling. *Separation and Purification Technology,* 205, 121-129.

Han, F. X. (2005). Vapor-Liquid Equilibria of the Carbon Dioxide + Acetone System at Pressures from (2.36 to 11.77) MPa and Temperatures from (333.15 to 393.15) K. *Journal of Chemical&Engineering Data*, 50, 36-39.

Hartanto, D. M. (2017). Prediction of vapor-liquid equilibria for the alcohol + glycerol systems using UNIFAC and modified UNIFAC (Dortmund). *AIP Conference Proceedings,* 1818(1).

Huang, R. (1991). Pervaporation Membrane Separation Processes. *Membrane Science and Technology,* 111(1).

Hung Peng, I. T. (2002). Densities and Viscosities of Acetone, Diisopropyl Ether, Ethanol, and Methyl Ethyl Ketone with a Five-Component Hydrocarbon Mixture from 288.15 K to 308.15 K. *Journal of Chemical&Engineering Data*, 47, 1457-1461.

Hussain, M. K. (2012). Mixed-Matrix Membrane for Gas Separation: Polydimethylsiloxane Filled with Zeolite. *Chemical Engineering&Technology*, 35(3), 561-569.

Jyoti, G. K. (2015). Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction. *Journal of Engineering*, 1-24.

Kanehashi, S. C. (2015). Enhancing gas permeability in mixed matrix membranes through tuning the nanoparticle properties. *Journal of Membrane Science*, 482, 49-55.

Keskin, E. (2021). *Karbondioksit Ayrılmasına Yönelik Karışık Matris Membran Geliştirilmesi,* Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kilic, E. C., S. (2021). Preparation and characterization of polydimethylsiloxane-based composite films, *Materials Testing*, (accepted paper).

Kobuchi, S. T. (2013). Prediction of vapor–liquid equilibria of binary systems containing esters by using Wilson equation with parameters estimated from pure-component properties*. Fluid Phase Equilibria*, 352, 114-117.

Kurbatov, V. I. (2018). Investigation of the Swelling and Network Parameters of Epoxy Coatings Containing Polyaniline. *International Polymer Science and Technology*, 44(7), 13-16.

Letyanina, I. T. (2016). Application of the UNIFAC models for prediction and description of excess molar enthalpies for binary mixtures of n-propanol, acetic acid, n-propyl acetate, and water. *Fluid Phase Equilibria*, 427, 202-208.

Li, B. X. (2008). Pervaporation performance of PDMS-Ni2+Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline. *Journal of Membrane Science*, 322(2), 293-301.

Li, C. L. (2015). Equilibrium and dynamical properties of polymer chains in random medium filled with randomly distributed nano-sized fillers. *Physical Chemistry Chemical Physics,* 17(47), 31877-31886.

Lide, D. (2004). CRC *Handbook of chemistry and physics*, 2712 p., CRC Press LLC, NY.

Lipnizki, F. T. (2001). Modelling of Pervaporation: Models to Analyze and Predict The Mass Transport in Pervaporation. *Separation and Purification Methods,* 30(1), 49-125.

Lovasz, A. M. (2007). Methodology for parameter estimation of modelling of pervaporation in flowsheeting environment. *Chemical Engineering Journal*, 133(1-3), 219-227.

Mejia, A. C. (2020). Isobaric vapor-liquid-liquid equilibrium for water+MTBE+alcohol (ethanol or 1-butanol) mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 523, 112678.

Miller-Chou, B. K. (2003). A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science*, 28(8), 1223-1270.

Mulder, M. F. (1985). Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 22(2-3), 155-173.

Mulder, M. S. (1986). Pervaporation, Solubility Aspects of the Solution-Diffusion Model. *Separation and Purification Methods*, 15(1), 1-19.

Nagy, E. (2010). Coupled effect of the membrane properties and concentration polarization in pervaporation: Unified mass transport model. *Separation and Purification Technology*, 73, 104-201.

Nair, K. H. (2007). Pd encapsulated and nanopore hollow fiber membranes: Synthesis and permeation studies*, Journal of Membrane Science*, 290 (1-2), 182-195.

nanografi. (2021, Haziran 29). Retrieved from nanografi: https://nanografi.com/nanoparticles/titanium-dioxide-tio2-nanopowder-nanoparticles-anatase-purity-99-55-size-38-nm/

Nath, K. (2017). *Membrane Separation Processes*, 2nd Edition, 360 p.,PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi.

Neto, J. P. (2000). Mass transfer modelling for solvent dehydration by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 18, 151-161.

Nijhius, H. M. (1993). Selection of Elastomeric Membranes for the Removal of Volatile Organics from Water. *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 2247-2243.

Oishi, T. P. (1978). Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17(3), 333-339.

Ong, Y. S.-S. (2016). Recent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science*, 57, 1-31.

Parsana, V. P. (2015). Vapor-Liquid Equilibrium Data Prediction by Advanced Group Contribution Methods for a Binary System of Cyclopentyl methyl ether and Acetic acid at Atmospheric Pressure. *Research Journal of Chemical Sciences*, 5(6), 64-72.

Paul, D. S. (1998). Clean production with membrane technology. *Clean Products and Processes,* 1, 39-48.

Pereira, C. R. (2006). Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices-A Review. *Journal of Membrane Science*, 274, 1-23.

Pereira, S. S. (2010). Batch And Continuous Studies For Ethyl Lactate Synthesis in a Pervaporation Membrane Reactor. *Journal of Membrane Science*, 361(1-2), 43-55.

Poling, B. P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*, 5th Edition, 768 p., McGraw-Hill, NY.

Rautenbach, R. A. (1989). *Membrane separation processes*, 1st Edition, 470 p., Wiley, USA.

Reid, R. P. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Edition, 741 p., McGraw-Hill, NY.

Rhim, J. H. (1989). On the Prediction of Separation Factor and Permeability in the Separation of Binary Mixtures by Pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 46, 335-348.

Rozicka, A. N. (2014). Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures. *Journal of Membrane Science*, 453, 108-118.

Salt, Y. (2002). *İki Bileşenli Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması*, Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği A.B.D., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Salt, Y. (2021). UNIFAC Yöntemi Kullanılarak Etilasetat Etanol Sistemi İçin İzotermal Buhar Sıvı Dengesi Kestirimi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (22), 293-299.

Salt, Y. H. (2005). Pervaporation separation of ethylacetate-water mixtures through a crosslinked poly(vinylalcohol) membrane. *Vacuum*, 79(3-4), 215-220.

Salt, Y. T. (2020). Pervaporation and pervaporation-assisted esterification processes using nanocomposite membranes. *Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation*, 440 p., Chapter 12, 301-327, Elsevier.

Schaetzel, P. B. (2001). Ideal and non-ideal diffusion through polymers: Application to pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 191(1-2), 95-102.

Schaetzel, P. V. (2001). The solution–diffusion model: Order of magnitude calculation of coupling between the fluxes in pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 191, 103-108.

Schaetzel, P. V. (2004). A simplified solution–diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model. *Journal of Membrane Science*, 244(1-2), 117-127.

Senol, S. K. (2021). Pervaporation separation of ethylacetate-ethanol mixtures using zeolite 13X-filled poly(dimethylsiloxane) membrane (accepted paper). *Chemical Engineering and Communications.*

Slater, C. S. (2006). Separation of Diacteone Alcohol-Water Mixtures by Membrane Pervaporation. *Separation Science and Technology*, 41, 2733-2753.

Smitha, B. S. (2004). Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of Membrane Science*, 241, 1-21.

Sukitpaneenit, P. C. (2010). Modified pore-flow model for pervaporation mass transport in PVDF hollow fiber membranes for ethanol–water separation. *Journal of Membrane Science,* 362(1-2), 393-406.

Sumesh, P. B. (2006). Analysis of phase change during pervaporation with single component permeation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 290(1-3), 263-272.

Tirnakci, B. S. (2021). Preparation and characterization of PVA-SiO2 nanocomposite membranes for seawater desalination by pervaporation. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 27, 2, 189-197.

Twain, M. C. (2013). Chemical Vocabulary and Essentials. *Supercritical Fluid Science and Technology*, 4, 1835-1910.

Valentinyi, N. C. (2013). Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development. *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 174-183.

Walcher, T. (1994). *Pervaporation von n-Alkanen in isotaktischen Polypropylen, Dissertation*, PhD Thesis, Universität Regensburg, Germany.

Wang, L. W. (2020). Fabrication, Properties, Performances, and Separation Application of Polymeric Pervaporation Membranes: A Review. *Polymers*, 12, 1466.

Wijmans, J. (2004). The role of permeant molar volume in the solution-diffusion model transport equations. *Journal of Membrane Science*, 237, 39-50.

Wijmans, J. B. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107, 1-21.

Xue, Z. M. (2012). Comparison of the a Priori COSMO-RS Models and Group Contribution Methods: Original UNIFAC, Modified UNIFAC(Do), and Modified UNIFAC(Do) Consortium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(36), 11809-11817.

Yeom, C. H. (1992a). Modeling of Pervaporation Separation of Ethanol-Water Mixtures Through Crosslinked Poly (vinyl) alcohol Membrane. *Journal of Membrane Science*, 67, 39-55.

Yeom, C. H. (1992b). A New Method for Determining the Diffusion Coefficients of Penetrants though Polymeric Membranes from Steady State Pervaporation Experiments. *Journal of Membrane Science*, 68, 11-20.

Zhong, C. S. (1996). Improvement of predictive accuracy of the UNIFAC model for vapor-liquid equilibria of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 123(1-2), 97-106.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

Kilic, E. C. & Salt, Y. (2021). Preparation and characterization of polydimethylsiloxane-based composite films. *Materials Testing*, (accepted paper)